



## **Afprøvning af ZVI-Clay metoden til oprensning af DNAPL på lokaliteten Vestergade 5, Skuldelev**

Fase 1: Litteratur studie og treatability forsøg

**Fjordbøge, Annika Sidelmann; Kjeldsen, Peter; Christensen, Anders G.; Riis, Charlotte E.; Larsen, Morten B.**

*Publication date:*  
2008

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Fjordbøge, A. S., Kjeldsen, P., Christensen, A. G., Riis, C. E., & Larsen, M. B. (2008). *Afprøvning af ZVI-Clay metoden til oprensning af DNAPL på lokaliteten Vestergade 5, Skuldelev: Fase 1: Litteratur studie og treatability forsøg*. Region Hovedstaden.

---

### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

**Region Hovedstaden,  
Koncern Miljø**

## **AFPRØVNING AF ZVI-CLAY METODEN TIL OPRENSNING AF DNAPL PÅ LOKALITETEN VESTERGADE 5, SKULDELEV**

**Fase 1: Litteratur studie og treatability forsøg  
(Foreløbig afrapportering)**



**April 2008**

Annika S. Fjordbøge,  
Peter Kjeldsen

DTU Miljø  
Institut for Vand og Miljøteknologi  
Miljøvej, bygning 113  
2800 Kgs. Lyngby

Anders G. Christensen,  
Charlotte E. Riis,  
Morten B. Larsen

NIRAS A/S  
Sortemosevej 2  
3450 Allerød

# Indhold

1 RESULTATER FRA LITTERATURSTUDIET	1
1.1 Procesoverblik	1
1.2 Metodens princip	5
1.3 Eksisterende erfaringer	8
1.3.1 Erfaringer fra laboratoriet	8
1.3.2 Erfaringer fra felten	10
2 TREATABILITYFORSØG	13
2.1 Batchkolonner	13
2.1.1 Materialer	13
2.1.2 Forsøgsopstilling	14
2.1.3 Resultater	15
2.1.4 Fremtidige aktiviteter	20
2.2 Høst batch	20
2.2.1 Materialer	20
2.2.2 Forsøgsopstilling	20
2.2.3 Foreløbige resultater	23
2.2.4 Fremtidige aktiviteter	26
3 KONKLUSION	27
3.1 Tidligere erfaringer fra laboratoriet og felten	27
3.2 Erfaringer for treatability forsøg for lokaliteten i Skuldelev	27
3.2.1 Høst batch forsøg	27
3.2.2 Batchkolonne forsøg	28
3.3 Anvendelse af ZVI-clay teknologien i felten	28
4 REFERENCER	29

# 1 Resultater fra litteraturstudiet

Oplægget til teknologiprojektet ”Afprøvning af ZVI-clay metoden til oprensning af DNAPL på lokaliteten Vestergade 5, Skuldelev” fra september 2007 nævner i afsnit 4.1.3 en litteraturgennemgang og teknologi beskrivelse af ZVI-clay metoden. Dette litteraturstudie er blevet gennemført med henblik på at opsummere og indsamle viden med fokus på følgende områder:

- Procesoverblik for nedbrydning af klorerede forbindelser med fokus på PCE ved anvendelse af nul-valent jern (korrosionsprocesser, reaktivitet og influerende faktorer).
- Overblik over metodens princip, fordele og begrænsninger.
- Eksisterende erfaringer fra laboratoriet (nedbrydning såvel som praktisk anvendelighed).

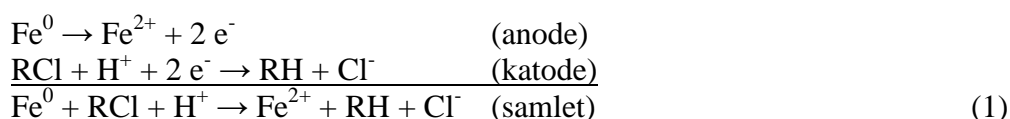
Der er pt. en ret begrænset mængde publiceret litteratur angående ZVI-clay metoden, hvorved det anvendte baggrundslitteratur særskilt om denne metode begrænser sig til:

- Wadley et al. 2005 - nogle af de første tests af metoden til oprensning af TCE og PCE i laboratoriet og i felten i Ontario, Canada.
- Olson 2005 - master thesis med god all-around beskrivelse af metoden, samt tests i laboratoriet.
- Shackelford et al. 2005 - oprensning af carbon tetraklorid (CT) i Martinsville, Virginia
- Bozzini et al. 2006 - oprensning af PCE i Camp Lejeune, North Carolina

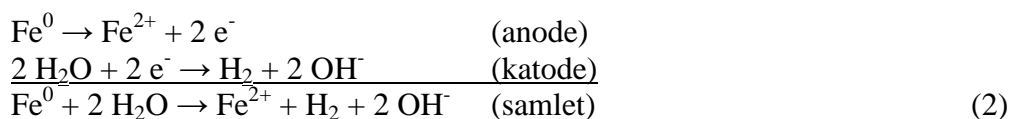
Herved er en del af beskrivelse baseret på litteratur med tidligere erfaringer med nul-valent jern, hvilket især gælder for procesforståelsen i afsnit 1.1, der i afsnit 1.3 relateres til erfaringer med ZVI-clay teknologien. Den senere beskrivelse af teknologiens princip og erfaringer med metoden er i høj grad baseret på den specifikke litteratur om ZVI-clay teknologien, samt et indblik i viden og upublicerede resultater fra forskningsgruppen ved Center for Contaminant Hydrology (CCH) på Colorado State University (CSU) opsamlet i forbindelse med treatabilityforsøget.

## 1.1 Procesoverblik

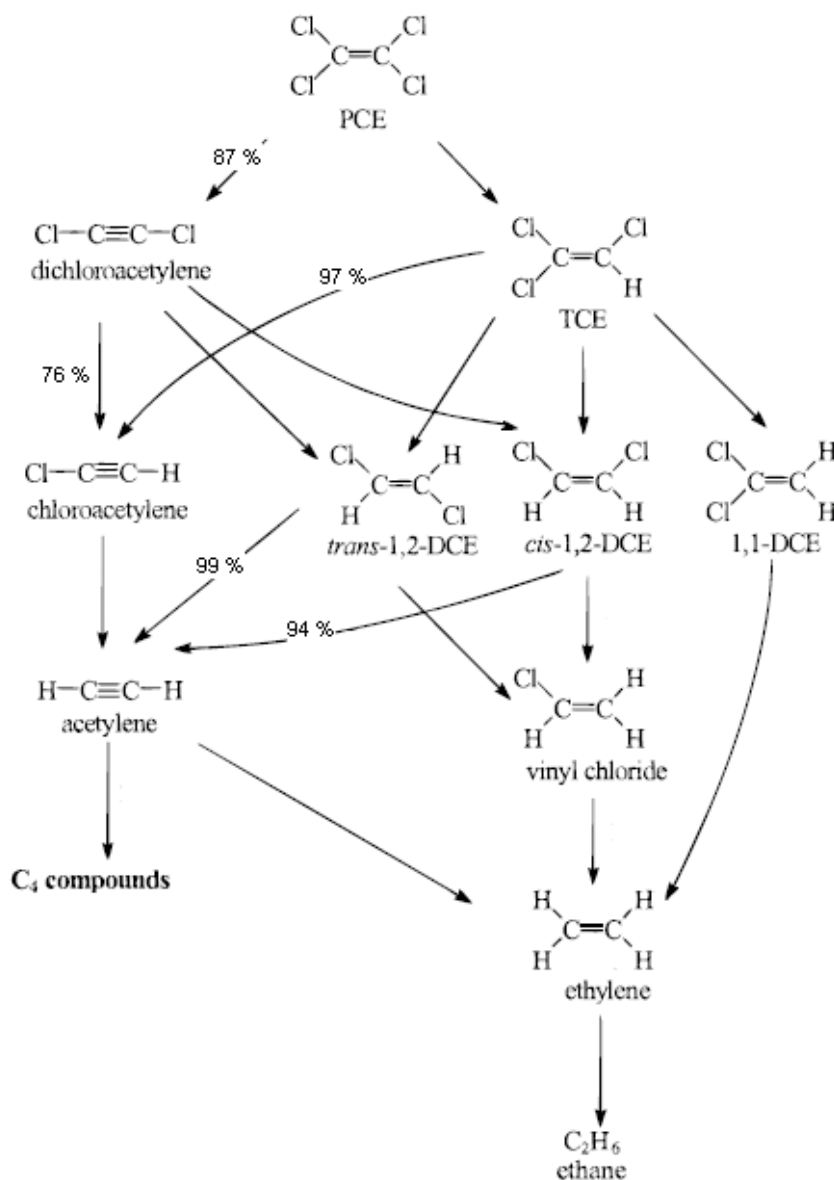
Den overordnede nedbrydningsproces for ZVI-clay metoden er som for alle teknologier baseret på nul-valent jern tilknyttet korrosion af jern. Ved korrosion af jernet skabes der reducerede forhold, hvorunder de klorerede forbindelser kan nedbrydes. Korrosionen af nul-valent jern og den efterfølgende reduktion af klorerede forbindelser kan overordnet gives ved (Kjeldsen, 2004):



Som alternativ kan vand i stedet for være elektronmodtager, hvorved elektronerne bidrager til produktion af brint gas og en stigning i pH via følgende reaktion:



Nedbrydning af de klorerede forbindelser under reducerede forhold kan ske ved forskellige typer processer, herunder: hydrogenolyse ved udskiftning af ét Cl-atom med ét H-atom f.eks. PCE til TCE; reduktiv elimination ved udskiftning af to Cl-atomer med to H-atomer f.eks. trans-DCE til acetylen ( $\beta$ -elimination) eller 1,1-DCE til ethen ( $\alpha$ -elimination); og hydrogenering ved indførelse af hydrogen via brydning af bindinger f.eks. ethen til ethan (Arnold & Roberts, 2000).



Figur 1.1: Nedbrydningsveje fra PCE (efter Arnold & Roberts (2000)).

Af figur 1.1 ses det, at flere af de mulige nedbrydningsveje kan gøre sig glædende for hver af de klorerede forbindelser. Forsøg udført af Arnold & Roberts (2000) har dog vist, at reduktiv  $\beta$ -elimination står for mere end 87 % af nedbrydningen af PCE, TCE, cis-DCE og trans-DCE. Disse omdannes til kortlivede klorerede acetylen forbindelser, som hovedsageligt nedbrydes via hydrogenolyse til acetylen og videre hovedsageligt

via hydrogenering til ethen og ethan. Skønt omdannelsen af acetylen til ethen er den dominerende proces, da kan den også omdannes til længere kulstofkæder ( $C_3$ - $C_6$ , hovedsageligt  $C_4$ ), hvilket formentlig skyldes kobling med reduceret  $CO_2$  i vandet. Denne kobling er normalt meget langsom, men kan forøges med en biotisk eller abiotisk katalysator der bidrager til elektron overførelsen. Kobling til længere kulstofkæder er blevet observeret under tilstedeværelse af  $CO_2$  og  $H_2$  med forskellige metaller (heriblandt jern) som biotisk katalysator (Henrici-Olivé & Olivé, 1976; Hardy & Gillham, 1996; Campbell et al., 1997).

Nedbrydningen af PCE og TCE via reduktiv  $\beta$ -elimination betyder, at der kun vil produceres mindre mængder DCE og en yderst begrænset mængde VC. Resultaterne understøttes i hovedtræk af lignende undersøgelser af Jeong et al. (2007).  $\beta$ -elimination er tidligere foreslået af Roberts et al. (1996) som den foretrukne nedbrydningsvej, dog med større produktion af TCE.

Når der ved anvendelse af nul-valent jern til oprensning af PCE alligevel bliver observeret en produktion af forbindelserne i den mindre attraktive sekventielle hydrogenolyse nedbrydningsvej, så antages dette i høj grad at skyldes en samtidigt biologisk nedbrydning, der udelukkende er fundet at foregå via denne nedbrydningsvej (Lampron et al., 2001). Omfanget af den biologiske nedbrydning vil derfor være af betydning, da tilstedeværelsen af mikroorganismer (undtaget *Dehalococcoides sp.*) vil resultere i en akkumulering af DCE og VC (Yu & Semprini, 2004); selv ved tilstedeværelsen af *Dehalococcoides sp.* kan nedbrydningen af VC være langsom i forhold til de andre nedbrydningsstrin. På den anden side vil en effektiv biologisk nedbrydning med den rigtige kultursammensætning, støttet af  $H_2$  produktionen fra jernkorrosionen, kunne bidrage væsentligt til en nedbrydning også af VC (Rosenthal et al., 2004). Lampron et al. (2001) har dog fundet, at de biotiske og abiotiske processer

Ens for nedbrydningsvejene er, at de overvejende forløber med pseudo-1.ordens kinetik (Lowry & Reinhard, 2001; Johnson et al., 1998). Hvor hurtigt nedbrydning forløber afhænger dog i høj grad af forskellige faktorer såsom mængden af jern, typen af jern og nedbrydningsmiljøet generelt (pH, temperatur mm.), samt af forureningssammensætningen. Koncentrationerne af diverse forbindelser er derimod af begrænset betydning (Gavaskar, 1999; Gotpagar et al., 1997). Reaktionskinetikken kan også ændre sig over tid efterhånden som koncentrationsgradienten, der driver diffusion i sedimentet, aftager. Hvis diffusionen hen til jernet er den begrænsende faktor for nedbrydningen, vil dette betyde at nedbrydningshastigheden vil aftage med tiden (Matheson & Tratnyek, 1994).

Mængden af jern kan have indflydelse på både den biotiske og abiotiske nedbrydning der finder sted ved tilsætning af nul-valent jern. Den biotiske nedbrydning påvirkes til en hvis grad i positiv retning ved tilsætning af mere jern, da dette resultere i en større produktion af  $H_2$  som mikroorganismene kan udnytte. Den større korrosion af jern vil dog i et vist omfang (afhængigt af akviferens bufferkapacitet) forhøje pH værdien, hvilket kan hæmme en biotisk nedbrydning, hvis pH stiger til et niveau over de optimale forhold for mikroorganismene (Fernandez-Sanchez et al., 2004). Den abiotiske nedbrydning påvirkes også positivt ved tilsætning af mere jern, sammenhængen mellem jernmængden og nedbrydningshastigheden er dog ikke lineær (Arnold & Roberts, 2000). Ved tilsætningen af en mindre mængde jern er det

hovedsageligt de klorerede forbindelser der er elektronmodtager (jf. reaktion 1), mens vand i langt højere grad bliver elektronmodtager ved en større mængde jern (jf. reaktion 2) (Gotpagar et al., 1997). Dette betyder at man bør finde et optimum for jerntilsætningen ud fra den ønskede nedbrydningshastighed og begrænsninger på budgettet for oprensningen.

Eftersom nedbrydningen sker som en overfladereaktion, hvor forureningen transporteres til metallet og adsorberes til dets overflade, mens elektronerne overføres. (Gusmão et al., 2004), så er overfladearealet af stor betydning for reaktiviteten. Overfladearealet hænger i høj grad sammen med jernpartiklernes størrelse og hermed med jerntypen den anvendes. Ser man på hver sin ende af spekteret af partikelstørrelser, så har nanojernpartikler ofte et overfladeareal der er omkring to størrelsesordener større end for spånejern, da nanopartiklerne har et specifikt overfladeareal på omkring 20-40 m<sup>2</sup>/g mens det for de større partikler nærmere omkring 0,1-1 m<sup>2</sup>/g. Alt andet lige sker nedbrydningen af de klorerede forbindelser altså hurtige jo mindre partiklerne er og jo større overfladearealet er. (Gotpagar et al., 1997; Lien & Zhang, 2001; Nurmi et al., 2005; Su & Puls, 1999). Reaktiviteten af to jerntyper med et sammenligneligt specifikt overfladeareal kan dog godt være forskellige, da andre faktorer såsom urenheder i jernet, fremstillingsmetode, opbevaringsforhold og alder kan have en indflydelse. Ved opbevaring og ældning af jernet kan dele af overfladen passiveres som resultat af iltning, overfladebelægninger og aggregering alt efter partikelstørrelsen (Liu et al., 2005; Matheson & Tratnyek, 1994; Phenrat et al., 2007).

Udover jerntypen og faktorer der påvirker reaktiviteten af dette, så er den specifikke klorerede forbindelse der skal nedbrydes som nævnt også af betydning. Nedbrydningshastigheden af de forskellige klorerede forbindelser i forhold til hinanden varierer dog i høj grad fra undersøgelse til undersøgelse. Den mest fremherskende holdning er at pseudo-1.ordens nedbrydningskonstanten aftager for hvert dehalogeneringstrin, således at tendensen i reaktionskinetikken bliver: PCE > TCE > DCE isomerer > VC. Dette kan være med til at forklare en akkumulering af mindre klorerede forbindelser såsom VC i akviferen (Liang et al., 1997; Lien & Zhang, 2001; Matheson & Tratnyek, 1994; Zhang et al., 1998). Den modsatte tendens (PCE < TCE < DCE isomerer < VC) er dog også blevet fundet (Arnold & Roberts, 2000; Lowry & Reinhard, 1999).

Blandt andre typer relativt hyppigt forekommende typer klorerede forbindelser, der er fundet nedbrydelige med nul-valent jern kan nævnes CT, der er fundet at blive nedbrudt via hydrogenolyse over kloroform (CF) til diklormethan (DCM), hvor DCM er fundet at akkumulere (Gillham & O'Hannesin, 1994; Matheson & Tratnyek, 1994; Feng & Lim, 2005). Ved anvendelse af nano-skala nul-valent jern er der blevet fundet en meget langsom fjernelse af DCM (Lien & Zhang, 1999), hvorved den videre nedbrydning hovedsageligt vil foregå ved biologisk nedbrydning (Kaseros et al., 2000).

En anden gruppe der kan nævnes er de klorerede ethaner. Nedbrydningen af klorerede ethaner med nul-valent jern er ikke undersøgt i samme grad som de klorerede ethener. Dette betyder at nedbrydningsvejene ikke er så klarlagte, men det gælder dog at mange af dem nedbrydelige, især de mest klorerede forbindelser synes at nedbrydes hurtigt. Blandt undersøgte nedbrydelige klorerede ethaner er: hexaklorethan (HCA);

pentaklorethan (PCA); 1,1,2,2- og 1,1,1,2-tetraklorethan (1,1,2,2- og 1,1,1,2-TECA); og 1,1,1-triklorethan (1,1,1-TCA). (Gillham & O'Hannesin, 1994; Fennelly & Roberts, 1998; Lien & Zhang, 2005).

## 1.2 Metodens princip

ZVI-clay teknologien adskiller sig fra andre afværgemetoder med jernanvendelse ved at være en metode til oprensning af kraftig kildeforurening med eventuel tilstedeværelse af fri fase, hvor de andre metoder har været fokuseret på oprensning af grundvandet f.eks. via permeable reaktive vægge eller partikel injektion (Elliott & Zhang, 2001; Henderson & Demond, 2007; Lai et al., 2006; Marcus & Bonds, 1999). Metoden udvikles af CSU der i 2003 af E.I. DuPont de Nemours and Co. (DuPont) fik doneret det gældende patent i USA og Canada. Inden da havde både DuPont og Waterloo Universitet i nogle år sideløbende arbejdet med kombinationen af jern og ler, hvor bl.a. forskellige opblandingsmetoder blev undersøgt (Olson, 2005).

Siden slutningen af 90'erne, hvor DuPont tog deres første patent (Olson, 2005), er der sket en betydelig udvikling af metoden, således at det grundlæggende princip i dag består i en homogen opblanding af kildeområdet med en opslæmning af et reaktivt materiale (normalt 1-2 % jern) og et stabiliserende materiale (ca. 1 % bentonit) via traditionelt soil-mixing udstyr (Bozzini et al., 2006; Shackelford et al., 2005). I figur 1.2 er vist soil-mixing udstyret fra en PCE-forurenede lokalitet ved Camp Lejeune i North Carolina (Bozzini et al., 2006).



Figur 1.2: Soil-mixing udstyr til ZVI-clay teknologien anvendt ved Camp Lejeune i North Carolina (Bozzini et al., 2006).

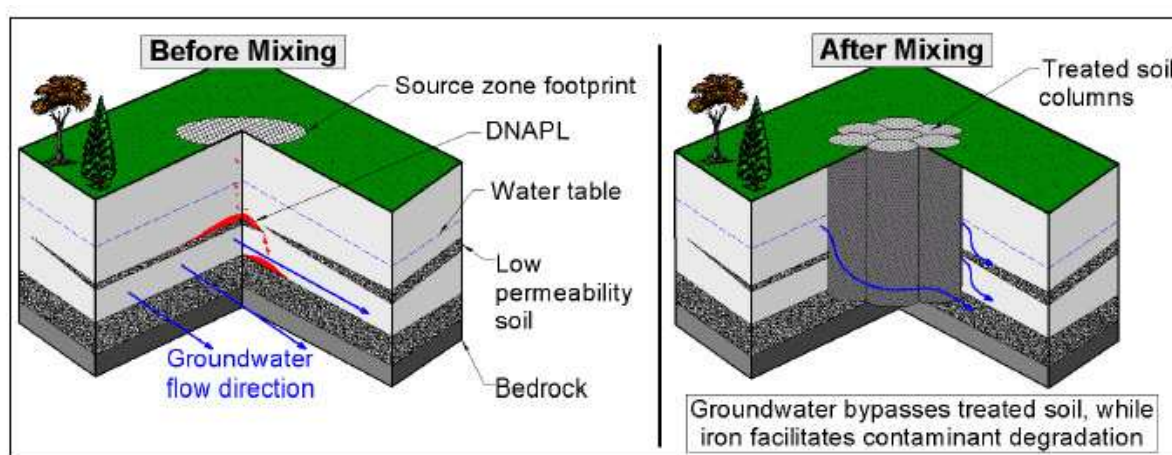
Den vandige leropslæmning forberedes i en tank hvorefter også den ønskede mængde jern tilsættes og holdes i suspension. Ved opblanding på lokaliteten tilsættes den jernholdige leropslæmning gennem en hul borestang, dette gøres på den første passage af boresneglen gennem det forurenede jordkolonne. Efterfølgende foretages der endnu minimum to passager med boresneglen for at opnå en homogen opblanding. Hvor mange gange den behandlede jordkolonne skal opblandes må skønnes på baggrund af heterogeniteten på lokaliteten og boresneglens størrelse, da en større boresnegl ( $> 1$  m i diameter) forventes at opbryde sedimentet bedre end en mindre (Olson, 2005). Opblandingen foretages så de behandlede jordkolonner overlapper en smule, da der ellers er risiko for mindre ubehandlede områder.

Hvis det øverste jordvolumen er uforurenede kan dette enten midlertidigt deponeres og lægges tilbage på det behandlede område efter opblandingen, eller tilsætningen af den



jernholdige leropslæmning kan påbegyndes et stykke under jordoverfladen. I sidste tilfælde må der dog forventes en vis opblanding af det behandlede forurenede sediment med det øvre sediment. I alle tilfælde vil soil-mixing af den intakte jord forårsage en dekomprimeringen af jorden. Udvidelsen af jordvolumenet vil afhænge af flere faktorer så som jordtypen, injiceret volumen og hvordan selve opblandingen udføres (Bozzini et al., 2006), men vil under alle omstændigheder nødvendiggøre en fjernelse af det øverste lag jord. Påfyldes det midlertidigt deponerede topjod efter behandlingen vil presset fra dette kunne være med til at forbedre jordens styrke, der i varierende grad nedsættes ved soil-mixing.

Teknologien har en række fordele såvel som nogle begrænsninger, hvilke man i stor udstrækning kan ræsonnere sig frem til på baggrund af teknologiens princip skitse i figur 1.3.



Figur 1.3: ZVI-clay teknologiens princip (Bozzini et al., 2006).

Metodens fordele kan i hovedtræk opsummeres til følgende:

- Potentiel meget stor massereduktion via reduktion af forureningen under reducerede forhold via tilsætning af nul-valent jern (Olson, 2005).
- En relativt homogen opblanding af det forurenede sediment, jernet og leret via soil-mixing med leropslæmningen. Dette sikrer en mere homogen nedbrydning end ved andre metoder (Bozzini et al., 2006; Shackelford et al., 2005).
- En eksakt lokalisering af DNAPL pools indenfor kildeområdet er ikke nødvendig, da hele området homogeniseres. Det er dog stadig nødvendigt at have selve kildeområdet afgrænset.
- Soil-mixing muliggør opblandingen af forurenede lerlag i kildeområdet, hvilket er en stor fordel i henhold til "rebound" fra forurenede lerlag, der kan ses ved andre oprensningmetoder (Wadley et al., 2005).
- En potentiel kraftig reduktion af forureningsfluxen fra det behandlede kildeområde, da det iblandte ler nedsætter permeabiliteten kraftigt, med et fald i den hydrauliske konduktivitet på én til to størrelsesordener. Dette vil virke som en fiksering af forureningen, mens nedbrydningen finder sted, samt en efterfølgende fiksering af eventuelle nedbrydningsprodukter. Desuden

forhindres tilstrømningen af konkurrerende elektronmodtagere såsom ilt, samt transport af det reaktive jern væk fra det behandlede område (Bozzini et al., 2006; Olson, 2005; Shackelford et al., 2005).

- Leret har en emulgerende virkning på DNAPLen. Ved opblanding med leret dannes der en såkaldt Pickering emulsion, der er en emulsion stabiliseret vha. kolloide partikler i stedet for af overfladeaktive stoffer. Emulsionen dannes ved, at partiklerne adsorberes på olie/vand-grænsefladen, hvorved en sammensmeltning af micellerne forhindres (Ashby & Binks, 2000). Den emulgerende virkning er i laboratoriet set at fremme en nedbrydning, da den forbedrer kontakten mellem det reaktive jern og de klorerede opløsningsmidler, så det endelige resultat med leret er bedre end uden leret.
- Det iblandede ler stabiliserer det opblandede sediment, sikrer en homogen opblanding af jernet og giver en række boretekniske fordele (Olson, 2005; Wadley et al., 2005).
- Relativ billig afværgeteknologi med 300-600 kr/m<sup>3</sup> afhængigt af lokaliteten (Olson et al., 2006; Shackelford et al., 2005).

Metodens identificerede begrænsninger kan opsummeres til følgende:

- Da metoden er baseret på traditionel soil-mixing er der nogle tekniske begrænsninger på, i hvilken dybde man kan behandle et kildeområde. Forureningen skal helst ikke befinde sig i mere end 10-15 meters dybde. Det er dog muligt at behandle i op til 35 meters dybde, hvilket dog kræver andet udstyr end det normalt anvendte (Olson, 2005).
- Da boreudstyrets ”finmotorik” er begrænset, så er det nødvendigt, at det lavpermeable lag de opblandede jordkolonner afsluttes i af en vis tykkelse. På denne måde forhindres migration af DNAPL til et dybere magasinet, hvilket vil være en risiko ved et gennembrud af et tyndt lavpermeabelt lag.
- Da jordens styrke i varierende grad påvirkes af dekomprimeringen ved soil-mixing bør den efterfølgende arealanvendelse og dennes krav til jordstyrken tages i betragtning før metoden anvendes. Opblanding med cement i de øverste 1-2 meter jord kan anvendes til at forbedre jordens styrke.
- Selve ZVI-clay teknologien er endnu ikke en ret gennemprøvet i praksis, dog har nedbrydningen med nul-valent været anvendt siden midten af 90’erne (O’Hannesin & Gillham, 1998). Metoden har med gode resultater være afprøvet for adskillige lokaliteter i treatability forsøg i laboratoriet, samt til mindre kontrollerede feltforsøg (Olson, 2005; Wadley et al., 2005). Indtil videre metoden været afprøvet til fuldskala oprensning på fire amerikanske lokaliteter (EnviroMetal, 2006).

ZVI-clay teknologien har altså en række fordele i forhold til andre afværgeteknologier. Den har dog også sine begrænsninger, hvilket har indflydelse på hvilke lokaliteter den ville kunne applikeres. Disse er især knyttet til tilgængeligheden af kildeområdet, samt lokaliteten anvendelsen både før og efter oprensningen.

### 1.3 Eksisterende erfaringer

Erfaringerne med ZVI-clay teknologien er i høj grad baseret på upublicerede erfaringer fra laboratoriet. I følgende af snit vil nogle af de opnåede erfaringer fra laboratorieforsøgene, såvel som fra de feltforsøg der er udført, blive opsummeret. Erfaringerne fra laboratoriet tilbyder især viden om de procesrelaterede aspekter af teknologien, mens felterfaringer leverer yderligere viden om den praktiske soil-mixing og omkostningerne af denne.

#### 1.3.1 Erfaringer fra laboratoriet

I forbindelse med de udførte treatability forsøg med ZVI-clay teknologien er der endnu ikke blevet observeret en signifikant akkumulering af TCE, DCE isomerer eller VC (Bozzini et al., 2006). Dette understøtter den gængse teori om, at hovedparten af PCE nedbrydes via reduktiv  $\beta$ -elimination over acetylen forbindelser.

Udover at følge den forventede nedbrydningsvej, så tilnærmes reaktionskinetikken fra diverse treatability forsøg også bedst med 1.ordens kinetik. Nedbrydningen vurderes dog til også at påvirkes af diffusionsbegrænsninger (Olson, 2005), men overordnet er pseudo-1.ordens kinetik den fremherskende. I tabel 1.1 nedenfor ses en summering af resultaterne for halveringstider baseret på 1.ordens kinetik fundet i CSU's laboratorium eller i felten for syv undersøgte lokaliteter, hvor de hyppigste forureninger er CT og PCE/TCE.

Tabel 1.1: Den gennemsnitlige halveringstid for de mest undersøgte forbindelser i CSU's laboratorium ved de hyppigst anvendte jernmængder.

Forbindelse	Jernmængde [%]	Halveringstid [d]
PCE	1-3	54 [8,9-239]
TCE	1-3	29 [1,1-173]
DCE (isomerer)	2	16 [1,1-39]
CT	1-3	5,8 [0,1-60]
CF	1-3	6,1 [1,5-15]

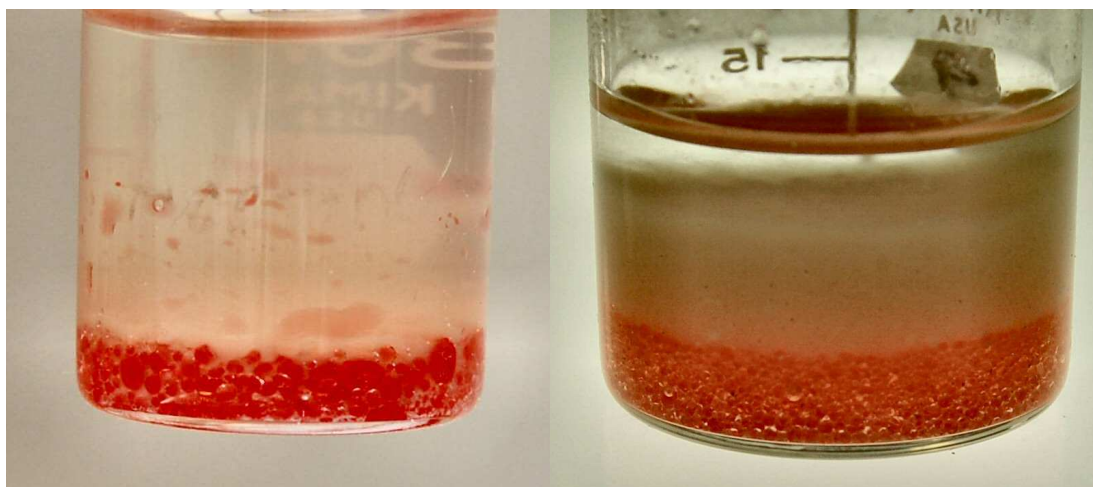
I forbindelse med CT-forurening er DCM og methylklorid (MC) også fundet nedbrydelige om end især DCM meget langsomt. Desuden er nedbrydningen af klorerede tetra-, tri- og diethaner undersøgt i et begrænset omfang, hvilket har vist halveringstider fra 1-100 dage. ZVI-clay teknologien er langt fra afprøvet på så mange forskellige forbindelser som nul-valent jern generelt, men de nedbrydelige forbindelser forventes at være tilsvarende.

I forbindelse med den relative reaktionshastighed de klorede forbindelser imellem, da ses det af tabel 1.1, at CT og CF følger den fremherskende holdning med, at nedbrydningshastigheden aftager for hvert dehalogeneringstrin. For PCE, TCE og DCE er det til gengæld det modsatte (som bl.a. set af Anderson & Roberts, 2000) der gør sig gældende. Dette kan evt. være medvirkende til, at der ikke ses en akkumulering af TCE, DCE og VC i CSU's treatability forsøg med PCE.

At de klorerede forbindelsers reaktivitet afhænger af jerntypen ses også tydeligt af de forsøg der er udført i laboratoriet hos CSU. Der er udført forsøg med fire jerntyper

(Peerless, QMP, GMA og Connelly), hvor der er en signifikant forskel på halveringstiderne. Desuden er det for CT set, at reaktiviteten stiger for den samme jerntype, hvis partikelstørrelsen mindskes eller jernmængden øges (Olson, 2005).

Flere af treatability forsøgene hos CSU er blevet udført med 5 % kaolin ler. Lertypen er dog blevet udskiftet med bentonit, da dette har givet bedre resultater og en mindre mængde ler er nødvendig. Ved sammenligning af kaolin og bentonit er det blevet observeret at bentonit er effektiv til at skabe en Pickering emulsion med PCE, hvilket ikke er tilfældet for kaolin. Årsagen skal findes i de to typer lers forskellige krystalstruktur, hvor hvilket påvirker evnen til at kvælde. (Gelot et al., 1984). I figur 1.4 ses Pickering emulsioner mellem PCE farvet med sudan rødt og en vandig bentonit opløsning mellem 0,5 % (venstre) og 1 % (højre) bentonit. Micellerne er fremkommet ved kortvarig omrøring.

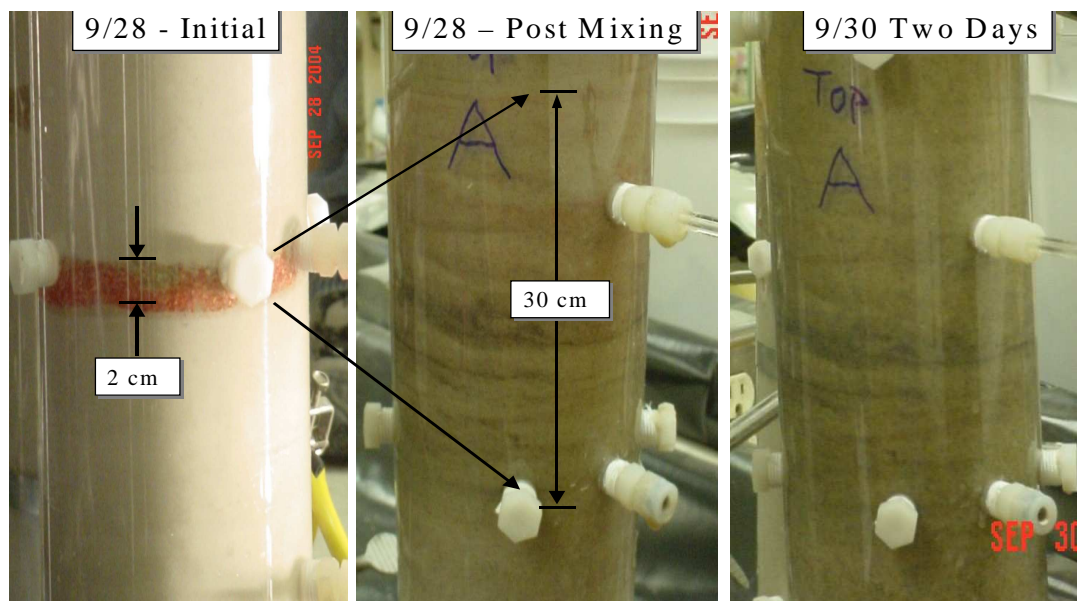


Figur 1.4: Pickering emulsioner med PCE farvet med sudan rødt og en vandig bentonit opløsning med hhv. 0,5 % (venstre) og 1 % (højre) bentonit. Micellerne er fremkommet ved kortvarig omrøring.

Af figur 1.4 ses det, at selv 0,5 % bentonit ler i en vandig opløsning effektivt skaber en emulsion med PCE miceller, hvorved DNAPL's overfladeareal forøges betragteligt. Det er denne emulgerende virkning på DNAPL'en der vurderes at bidrage til en mere effektiv oprensning ved tilsætning af ler. Den dannede emulsion blev fundet at være stabil. Tilsætningen af en tilsvarende mængde kaolin resulterede ikke i emulsion dannelse, heller ikke ved et øget lerindhold (op til 10 %).

Men hensyn til tilsætning af andre stoffer under opblandingen, da er effekten af cement, syre og olie undersøgt i et begrænset omfang. Disse forsøg har vist, at kun tilsætningen af cement har en signifikant indflydelse på nedbrydningshastigheden. Tilsætningen af cement under opblandingen nedsætter nedbrydningshastigheden så signifikant (i nogle tilfælde 1-2 størrelsesordener), at ideen om at foretage jordstabilisering på samme tid som opblandingen er opgivet.

I forbindelse med selve opblandingsproceduren er det fundet, at opblandingen i batchkolonnerne der anvendes til treatability forsøg er ganske effektiv. I figur 1.5 er illustreret hvordan et tyndt lag DNAPL effektivt blandes op i et større volumen sediment under opblanding på CSU's opblandingsplatform i forbindelse med treatability forsøg for Camp Lejeune lokaliteten i North Carolina.



Figur 1.5: En batchkolonne med sand og DNAPL før, umiddelbart efter og to dage efter opblanding.

En sidste parameter der skal nævnes i forbindelse med erfaringer fra laboratoriet er treatability forsøg med sediment fra Camp Lejeune lokaliteten i North Carolina, hvor der blev opnået en ganske betydelig reduktion i hydraulisk konduktivitet på 3-4 størrelsesordener fra  $10^{-4}$  cm/s til  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  cm/s.

### 1.3.2 Erfaringer fra felten

De følgende erfaringer fra felten er fra to mindre feltforsøg, ét på en lokalitet ved Canadian Forces Base Borden, Alliston, Ontario, forurenet med PCE (Wadley et al., 2005), og ét på en lokalitet ved Vint Hill Farm, Virginia, forurenet hovedsageligt med PCE og dennes nedbrydningsprodukter, men også med mindre mængder CT og klorerede ethaner. Desuden er der erfaringer fra to fuldskala oprensninger, én på en lokalitet i Martinsville, Virginia, forurenet med CT (Shackelford et al., 2005), og én på en lokalitet ved Camp Lejeune, North Carolina, forurenet med PCE (Bozzini et al., 2006); og en

På lokaliteten i Canada var der meget høje PCE koncentrationer (op til 15.000 mg/kg) tilstede ved forsøgets start. Kildeområdet blev opblandet med hhv. 0, 5 og 10 % Master Builders jern med fokus på de 5 %. Opblanding resulterede i en nogenlunde ensartet fordeling af jern i det behandlede område, mens fordelingen af PCE ikke blev succesfuldt homogeniseret. Jorden i det opblandede område havde i høj grad sat sig efter en måned. Den manglende homogenisering af PCE og sediment vurderes at skyldes udformningen af boresneglen. Forsøget resulterede alligevel i en succesfuld nedbrydning af PCE, hvor den fri fase blev fjernet indenfor de første to måneder, mens detektionsgrænsen for PCE (2 mg/kg) var opnået i en stor del af området efter 400 dage. Nedbrydningen resulterede i en mindre mængde produceret TCE, meget små mængder DCE, men ingen ethen og ethan. Alt i alt var feltforsøget altså en succes selvom det ikke lykkedes at opnå en homogen opblanding med det valgte udstyr.

På lokaliteten ved Vint Hill Farm, Virginia, er der en begrænset mængde resultater. De vigtigste erfaringer fra denne lokalitet er en overordnet nedbrydning af klorerede

ethaner i felten efter et halvt år (> 73 %). Desuden nedbrydes PCE (2000 mg/kg) og høje koncentrationer af nedbrydningsprodukterne TCE og DCE med halveringstider omkring én måned ved 2 % jern, så der efter et halvt år overordnet er nedbrudt >98 % af alle klorerede forbindelser.

På de to lokaliteter med fuldskala oprensning er der brugt andet soil-mixing udstyr end på lokaliteten i Canada. Den PCE-forurenede lokalitet ved Camp Lejeune, North Carolina, blev behandlet med 2 % og 1 % bentonit. Opblandingen med dette soil-mixing udstyr endte med en ensartet fordeling af både jern og PCE i sedimentet, desuden blev der foretaget 8 passager med boresneglen i hver opblandet jordkolonne for at sikre den homogene opblanding. Dette resulterede i en overordnet nedbrydning af PCE (3000 mg/kg) på 80-90 % på et år. For hovedparten af kildeområdet (80 %) blev der fundet hurtige halveringstider (omkring 2 uger) og en nedbrydning på 99 %. Området med fri fase (20 %) havde dog tidligere været forsøgt behandlet med overfladeaktive stoffer, hvilke vurderes til at have påvirket nedbrydningen af PCE med nul-valent jern, så reaktionen forløb langsommere. Efter et år var der nedbrudt 61 % i området med fri fase, mens der stadig var reaktivt jern tilbage, så nedbrydningsprocesserne fortsat kunne forløbe. Nedbrydningen af PCE resulterede i en smule produktion af DCE, men intet VC. Nedbrydningen blev derfor også i dette vurderet til ske via reduktiv  $\beta$ -elimination. Koncentrationen af PCE i grundvandet blev også reduceret, dette med 96 % i det behandlede område og 67-90 % 3-6 m nedstrøms. Dette kan sammenholdes med, at der blev opnået en reduktion af 1-2 størrelsesordener i den hydrauliske konduktivitet, hvorved fluxen fra kildeområdet effektivt blev begrænset. 2-4 måneder efter opblandingen blev de øverste 1-3 m stabiliseret med cement og en parkeringsplads blev anlagt (Bozzini et al., 2006).

Den anden fuldskala oprensning på den CT-forurenede lokalitet i Martinsville, Virginia, anvendte liggende soil-mixing udstyr. Opblandingen blev foretaget med varierende mængder jern og kaolin. Dette resulterede i en overordnet nedbrydning af klorerede forbindelser på 99 %. Forureningen bestod overvejende af CT (op til 30.000 mg/kg), der blev nedbrudt fra en gennemsnitlig koncentration på 4000 mg/kg til 0,2 mg/kg (Shackelford et al., 2005). I figur 1.6 ses en fotoserie fra start til slut i oprensningsprocessen på lokaliteten.





Figur 1.6: ZVI-clay soil-mixing på lokalitet i Martinsville, Virginia. Billederne viser a) anlæg til ZVI-clay opslæmningen, b) injektionspunktet for enden af borestangen, c) overblik over lokaliteten under opblanding, d) overdækning af det behandlede område mens jorden sætter sig, e) overblik over lokaliteten efter jordstabilisering med cement, og f) lokaliteten efter opblandingsaktiviteterne er afsluttet.

Omkostningerne for metoden er endnu kun tilgængelig for lokaliteten i Martinsville, Virginia, og lokaliteten ved Camp Lejeune, North Carolina. På disse lokaliteter lå de entreprenørmæssige omkostninger til mobilisering, soil-mixing og materialer på omkring  $55\text{--}60 \text{ \$}/\text{m}^3$  (Olson et al., 2006), så omkring  $300 \text{ kr}/\text{m}^3$ . Disse omkostninger inkluderer ikke omkostninger såsom indledende undersøgelser af lokaliteten, genetablering, monitoring og afrapportering. For Martinsville var de totale omkostninger til oprensning af lokaliteten på  $115 \text{ \$}/\text{m}^3$ , så omkring det dobbelte med  $600 \text{ kr}/\text{m}^3$ . På Martinsville lokaliteten blev det erfaret, at produktiviteten steg med erfaringsopbygning (Shackelford et al., 2005), egnet udstyr og erfaring er altså af betydning for at holde omkostningerne nede.

## 2 Treatabilityforsøg

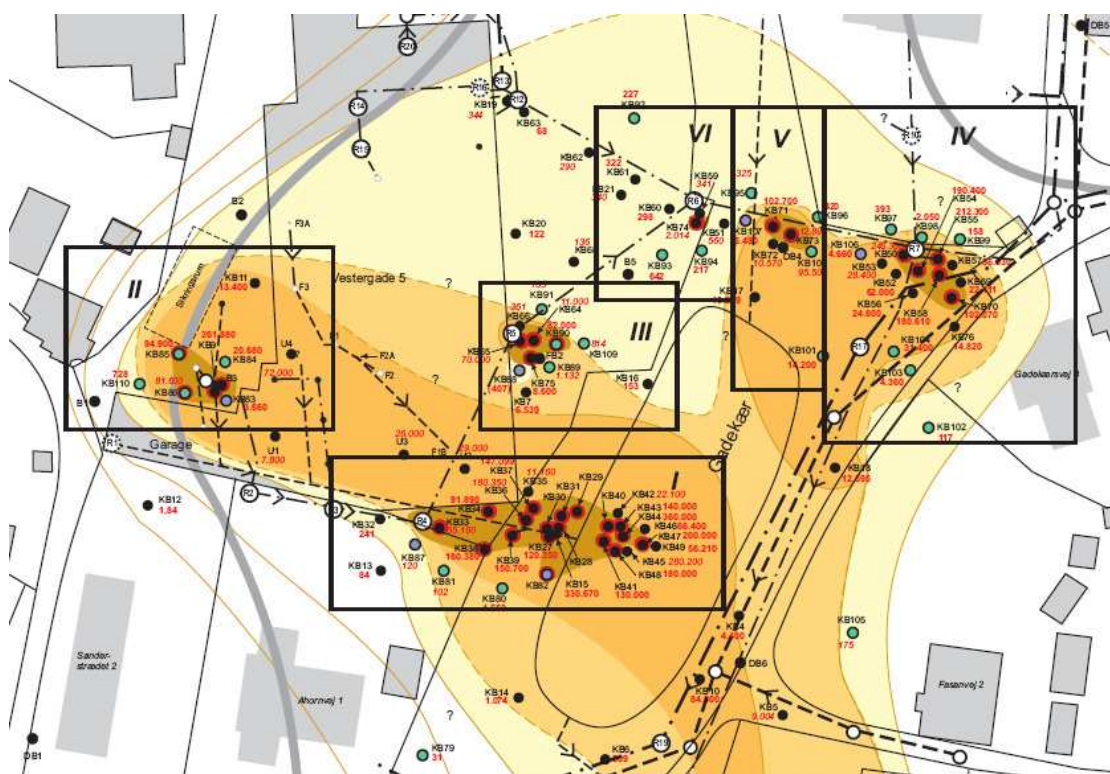
ZVI-clay teknologien har virket succesfuldt til nedbrydningen af PCE ved flere laboratoriet forsøg, samt på et par lokaliteter i felten. For at sikre at dette også vil være tilfælde på lokaliteten ved Vestergade 5 i Skuldelev udføres en række treatability forsøg med materialer fra lokaliteten.

### 2.1 Batchkolonner

Opstillingen af batchkolonnerne med 10 kg sediment er en metode til i laboratoriet både at simulere opblandingsteknikken med jern og ler der skal anvendes i felten, samt at bestemme reaktiviteten af jern overfor PCE under de ved opblandingen skabte forhold.

#### 2.1.1 Materialer

Batchkolonne forsøgene er udført med relativt uforurenet sediment og grundvand fra det sekundære magasin på lokaliteten på Vestergade 5 i Skuldelev. Materialet er udtaget fra hotspot område VI (jf. figur 2.1), hvor sedimentet er udtaget i april 2007, og grundvandet i juli 2007. Prøver blev opbevaret mørkt ved 4 °C indtil de blev sendt til Colorado og forsøgene igangsat.



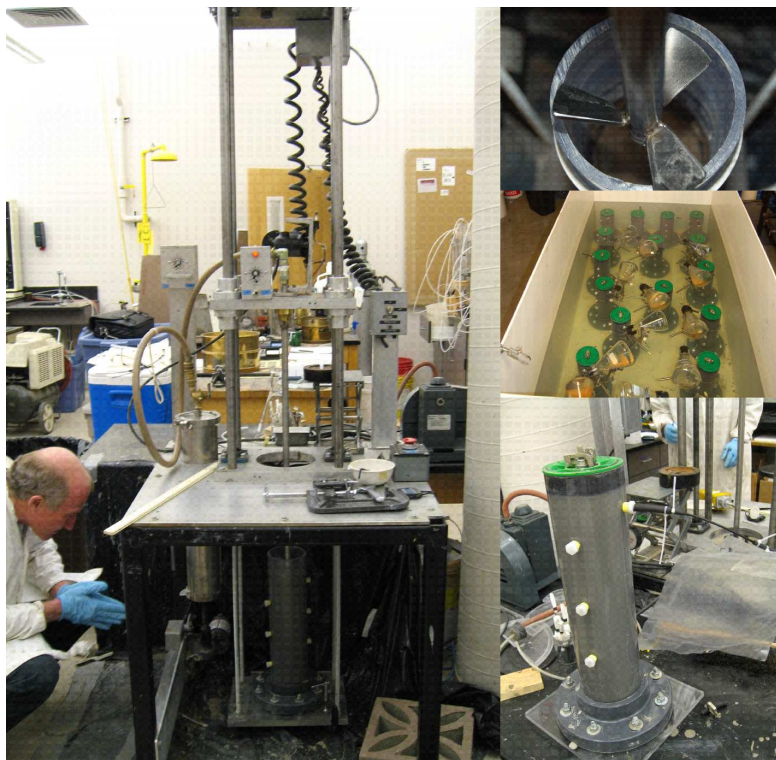
Figur 2.1: Situationsplan med hot spot områderne I-VI og vurderet forureningsudbredelse i sekundært magasin (Region Hovedstaden, 2007).

Til forsøgene blev der anvendt tre typer nul-valent jern. To typer mikrojern, NF-325 (<45 µm) og P-100 (<150 µm), fra Höganäs Nordamerikanske afdeling, samt en fin spånejern, Peerless, der er reference jerntypen i laboratoriet hos CSU.



### 2.1.2 Forsøgsopstilling

I juli 2007 blev der i laboratoriet hos CSU opstillet batchkolonner med den forsøgsprocedure der er standard for de på CSU udførte treatability forsøg. I figur 2.2 ses opblandingsudstyret, samt en opstillet batchkolonne.



Figur 2.2: Opblandingsplatform, boresnegl, opbevaringskar og opblandet batchkolonne.

Alle batchkolonner blev fyldt op med sediment fra lokaliteten tilsat omkring 1500 mg PCE/kg. Batchkolonnerne blev under opblandingen tilsat en vandig opslæmning med 7-8 % ler (1 % i alle batchkolonnerne efter opblanding) og 7-30 % jern (1-4 % i batchkolonnerne efter opblanding). Tilsætning af opslæmningen skete under den første passage af boresneglen i batchkolonnen, hvorefter der blev foretaget endnu to passager uden tilsætning af opslæmningen. Efter opblandingen var følgende batchkolonner opstillet: 1 kontrol uden jern, 1 med 2 % Peerless, 1 med 2 % NF-325 og 3 med P-100 af hhv. 1, 2 og 4 %.

Det ses af figur 2.2, at batchkolonnerne er udstyret med en række prøvetagningsporte, hvor der ved prøvetagning udtages sediment med et stålrør. Fra portene er der i 7 måneder løbende blevet udtaget prøver til analyse for PCE og TCE. Prøvetagningen er sket efter 0, 6, 17, 34, 62, 119 og 209 dage. De udtagne prøver blev overført til methyl tertiary butyl ether (MTBE), der anvendes som ekstraktionsmiddel. Analysen for de klorerede forbindelser blev udført på en Hewlett Packard 5890 Series II Gas Chromatograph (GC) med en Agilent DB-624 kolonne og en Electron Capture Detector (ECD).

Udover analyse af de klorerede forbindelser blev der målt Cl-indhold på en Ion-Specifik Elektrode (ISE) efter 6, 62, 119 og 209 dage, mens pH og ORP blev målt med elektroder efter 34 dage. Gasproduktionen kan løbende ses kvalitativt via den påmonterede tedlar pose til gasopsamling.

### 2.1.3 Resultater

#### Dannelse af reducerede forhold

For at undersøge om tilsætningen af jern skabte gunstige forhold for en reduktiv nedbrydning af de klorerede forbindelser blev oxidation-reduktion potentialet (ORP) undersøgt efter 34 dage. Desuden blev pH i sedimentet målt, da tilsætningen af jern kan hæve pH afhængigt af sedimentets bufferkapacitet. I tabel 2.1 ses måleresultaterne.

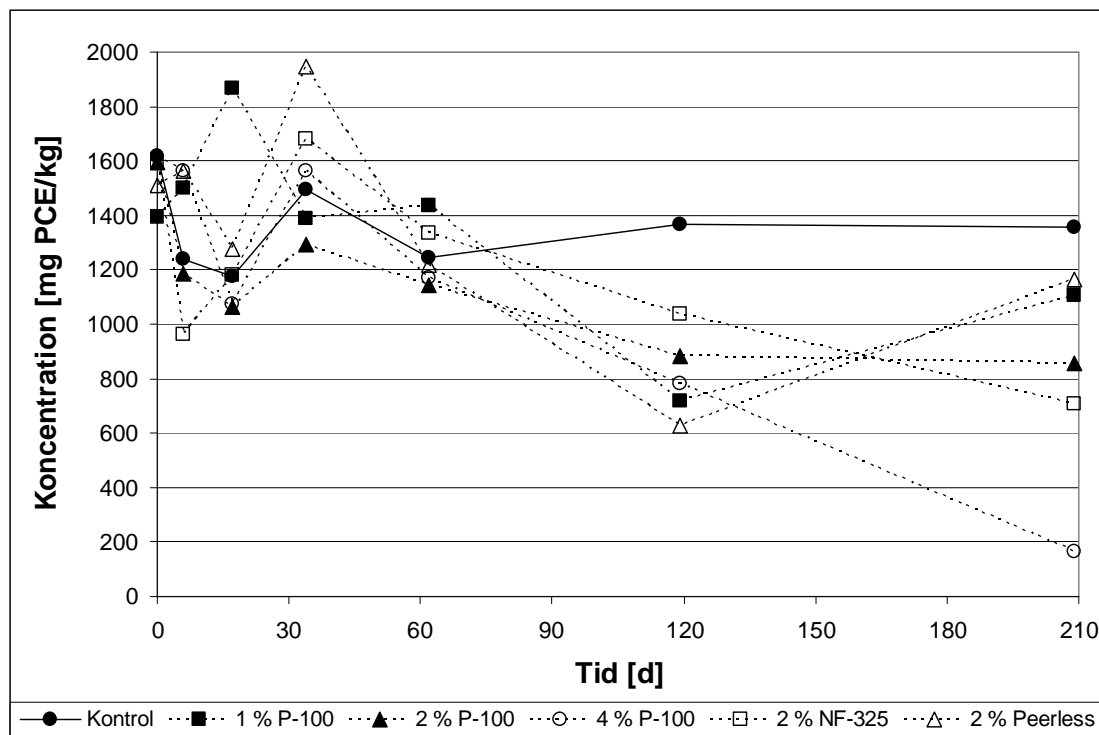
Tabel 2.1: Målt pH og oxidation-reduktion potentiale for de 6 batchkolonner efter 34 dage

	pH	ORP [mV]
Kontrol	7,48	77
1 % P-100	7,35	-576
2 % P-100	7,50	-603
4 % P-100	7,74	-608
2 % NF-325	7,55	-589
2 % Peerless	7,20	-594

Det ses, at der ved den største mængde jern kun sker en svag stigning i pH, sedimentets bufferkapacitet virker altså effektivt imod jerntilsætningen. Ændringen i ORP er til gengæld betydelig. Det ses, at der i kontrollen er oxiderede forhold med et positivt ORP, mens tilsætningen af jern skaber stærkt reducerede forhold med et negativt ORP. Dannelsen af reducerede forhold ses klart selv ved tilsætning af 1 % jern. Forholdene for en reduktiv deklorering af de klorerede forbindelser er altså opnåede.

#### Nedbrydning af PCE og TCE

I batchkolonnerne er koncentrationerne af PCE og TCE blevet fulgt i 7 måneder, resultaterne af dette ses for PCE i figur 2.3 og for TCE i figur 2.4.



Figur 2.3: Koncentrationen af PCE i de 6 opstillede batchkolonner over tid.

Det ses, at der er en del variation i koncentrationerne især i løbet af den første måneds tid. Fælles for målingerne i forsøgets første måned er, at selv kontrollen varierer med op til 400 mg/kg. Den overordnede tendens for batchkolonnerne er, at der sker et fald de første 2 uger, hvorefter der sker en stigning i koncentrationerne ved målingen efter 1 måned. Det virker derfor rimeligt at antage, at faldet skyldes måleusikkerheder i forbindelse med udførelse af analyserne, da det er flygtige forbindelser der arbejdes med, samt at der i forbindelse med de meget høje koncentrationer kræves flere fortyndinger og dermed en længere vej fra prøvetagning til analyse. Variationerne i starten af forsøget er ikke enestående, men har været observeret ved tidligere forsøg i forbindelse med andre lokaliteter med høje koncentrationer af klorerede forbindelser.

Efter forsøgets første måned finder kontrollen et stabilt niveau omkring 1400 mg PCE/kg, hvilket den holder det næste halve år. Nedbrydningsrater er derfor beregnet med udgangspunkt i værdierne efter 34 dage. Efter 4 måneder er koncentrationen i alle batchkolonnerne under kontrollens, mens der for batchkolonnerne med 2 % NF-325 og især med 4 % P-100 ses en kontinuert nedgående trend i det halve år.

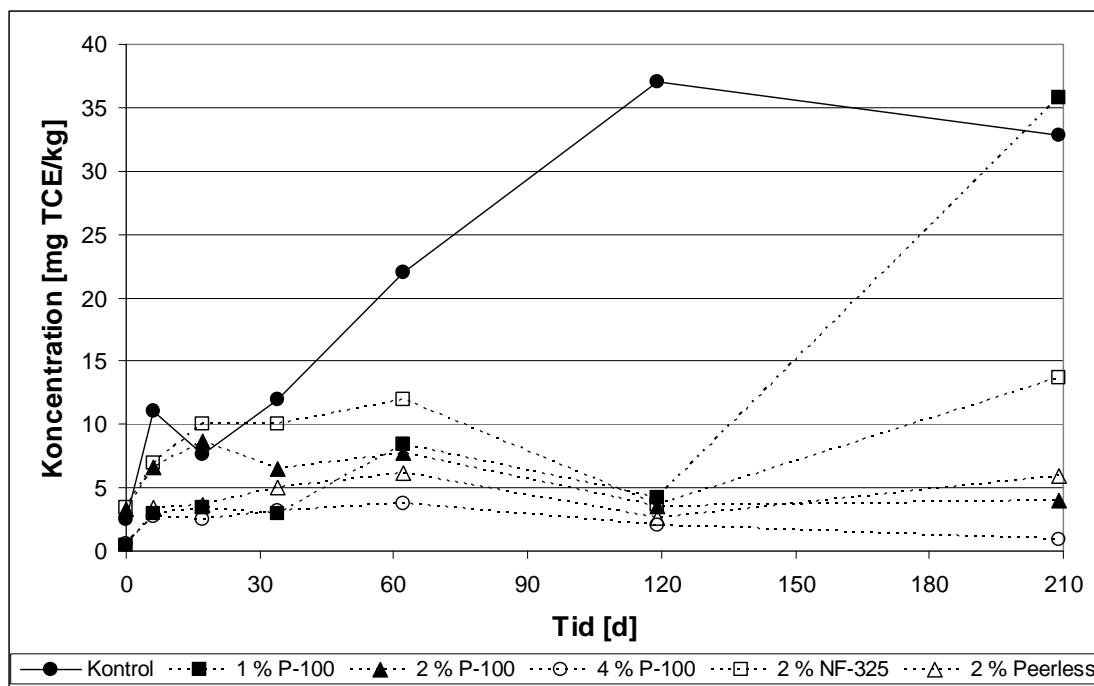
Det er dog tydeligt, at nedbrydningen af PCE ikke er en af de hurtigste, der er blevet observeret, og generelt er PCE den forbindelse der nedbrydes langsomst ved ZVI-clay metoden. Af tabel 1.1 ses det, at den gennemsnitlige halveringstid med 1-3 % jern er 54 dage. I tabel 2.2 nedenfor kan det ses, at denne halveringstid kun opnås ved anvendelse af 4 % jern, mens alle andre halveringstider er mere end dobbelt så store.

Tabel 2.2: Pseudo-1.ordens nedbrydningskonstanter og halveringstider for PCE i batchkolonnerne

	$k_1 [d^{-1}]$	$t_{1/2} [d]$
Kontrol	$0,8 \cdot 10^{-3}$	866
1 % P-100	$2,4 \cdot 10^{-3}$	289
2 % P-100	$2,8 \cdot 10^{-3}$	248
4 % P-100	$12 \cdot 10^{-3}$	58
2 % NF-325	$5,2 \cdot 10^{-3}$	133
2 % Peerless	$5,2 \cdot 10^{-3}$	133

Den i tabel 2.2 angivne pseudo-1.ordens nedbrydningskinetik er især en god tilnærmelse for batchkolonnerne med 2 % og 4 % P-100 og 2 % NF-325. For batchkolonnerne med jern er halveringstiderne 2-10 måneder, mens den for kontrollen er omkring 2,5 år. Ekstrapoleres disse halveringstider vil det tage omkring 1-6 år at for nedbrudt 99 % af forureningen alt efter mængden og typen af jern. En hurtig nedbrydning er dog ikke afgørende ved denne afværgemetode, da forureningen er fikseret mens nedbrydningen forløber.

Undersøges produktionen af TCE ved den beskrevne nedbrydning af PCE, da ses det af figur 2.4, at TCE koncentrationerne igennem forsøget er meget lavere end PCE koncentrationerne.

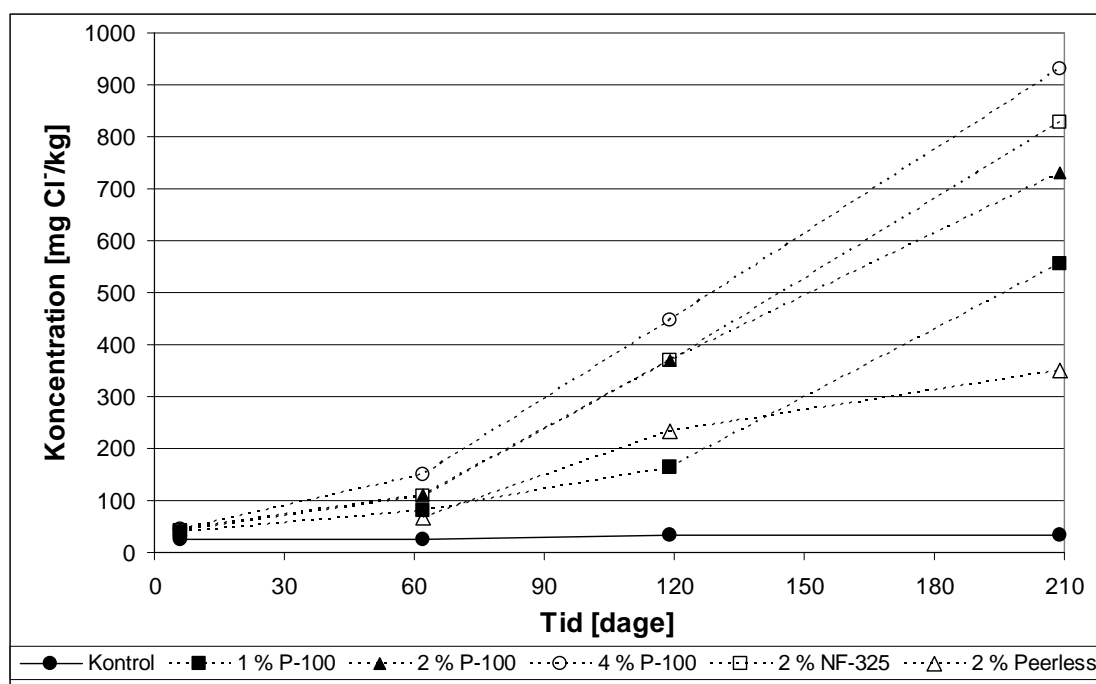


Figur 2.4: Koncentrationen af TCE i de 6 opstillede batchkolonner over tid.

Det ses, at TCE koncentrationerne aldrig når over 40 mg/kg i sammenligning med de 1500 mg PCE/kg der tilsættes ved forsøgets start. Det højeste niveau af TCE findes i kontrollen, mens alt det TCE der måtte dannes under nedbrydningen af PCE i batchkolonnerne med jern bliver nedbrudt. Nedbrydningen af PCE forårsager hermed ikke en akkumulering af TCE i sedimentet. Dette stemmer overens med den hurtigere nedbrydning af TCE givet i tabel 1.1, samt en overvejende nedbrydning af PCE via reduktiv  $\beta$ -elimination.

#### Produktion af klorid

Den reduktive deklorering af de klorerede forbindelser resulterer i produktion af klorid. Da PCE koncentrationerne fra starten var meget høje og måleusikkerheden betydelig, synes produktionen af  $\text{Cl}^-$  på visse områder at være et mere sikkert estimat af PCE nedbrydningen da  $\text{Cl}^-$  ikke som de klorerede forbindelser påvirkes af flygtigheden. Ændringer i koncentrationen af  $\text{Cl}^-$  over tid er derfor undersøgt for at bekræfte nedbrydningen af PCE. I figur 2.5 ses de målte koncentrationer af  $\text{Cl}^-$ , hvor det ses, at koncentrationerne af  $\text{Cl}^-$  stiger med tiden. I kontrollen er koncentrationen af  $\text{Cl}^-$  stort set stabil, mens der ved tilstedeværelsen af jern allerede efter den første uge er et svagt hævet koncentrationsniveau, hvilket bliver tydeligere med tiden. Det er altså klart at der sker en nedbrydning af de klorerede forbindelser ved alle koncentrationer af jern, dette mere klart end af figur 2.3 med variationen i PCE-koncentrationerne.



Figur 2.5: Koncentrationen af  $\text{Cl}^-$  i de 6 opstillede batchkolonner over tid.

Figur 2.5 tydeliggør den forventede sammenhæng der er mellem typen og mængden af jern og produktionen af  $\text{Cl}^-$  (nedbrydningen af PCE). Det ses, at for samme jerntype (P-100) sker den laveste produktion ved kun 1 % jern, mens den største produktion sker ved 4 % jern. Dette følger forventningen om, at en større mængde jern resulterer i den hurtigere nedbrydning af de klorerede forbindelser. Desuden ses det, at nedbrydningen ved tilstedeværelse af 2 % af den grovkornede type jern (Peerless) er mindre end ved 2 % af de to typer mikrojern, samt at den fineste af de to typer mikrojern (NF-325) giver den største klorid produktion ved denne koncentration af jern. Dette stemmer med forventningen om, at et større overfladeareal af jernet vil resultere i en hurtigere nedbrydning af de klorerede forbindelser.

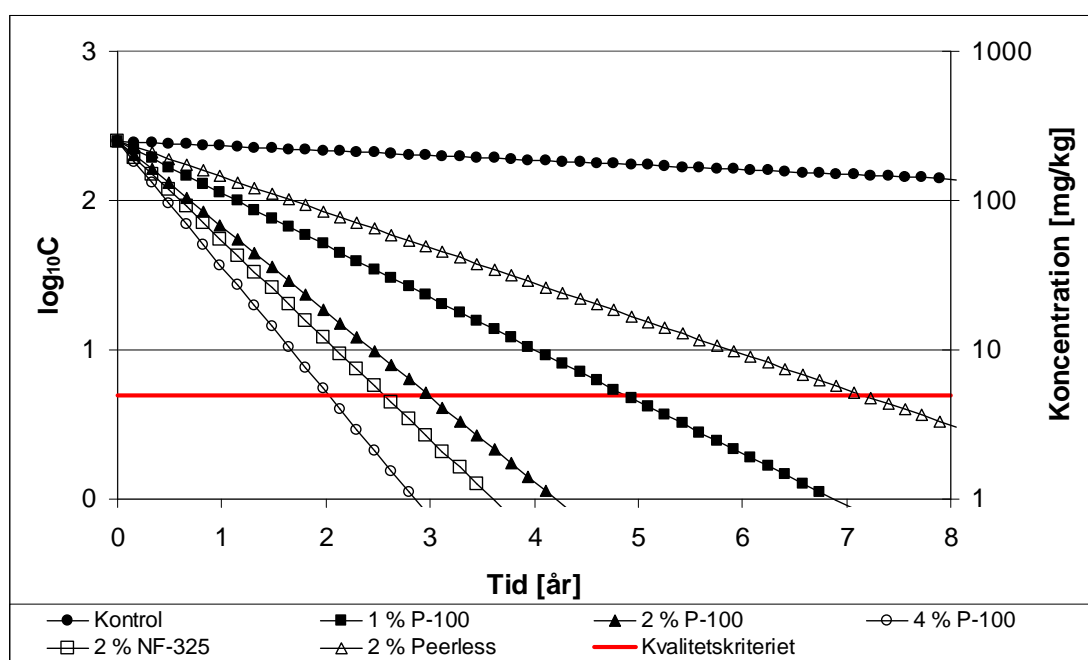
Antager man at alt klorid stammer fra en nedbrydning af PCE til ethen/ethan, da er produktionen af klorid lidt lavere end man kunne forvente fra analyserne af PCE efter 7 måneder, hvorved halveringstiden baseret på  $\text{Cl}^-$  målingerne er mindre end dem baseret på målingerne af PCE. Dette kan skyldes, at noget af PCE endnu ikke er nedbrudt hele vejen til ethen, men f.eks. kun til en acetylen forbindelse. Tilnærmelsen til pseudo-1.ordens nedbrydningskinetik er dog langt bedre for alle batchkolonnerne hvis klorid produktionen anvendes til beregninger, og siden klorid produktionen også følger det forventede mønster med henblik på mængden og typen af jern, da vurderes disse resultater overordnet at give et bedre indblik i nedbrydningskinetikken. I tabel 2.3 ses konstanterne for pseudo-1.ordens nedbrydningskinetikken baseret på produktionen af klorid.

Tabel 2.3: Pseudo-1.ordens nedbrydningskonstanter og halveringstider for PCE i batchkolonnerne udregnet på baggrund af klorid produktionen.

	$k_1$ [d <sup>-1</sup> ]	$t_{1/2}$ [d]
Kontrol	$0,2 \cdot 10^{-3}$	3466
1 % P-100	$2,2 \cdot 10^{-3}$	315
2 % P-100	$3,6 \cdot 10^{-3}$	193
4 % P-100	$5,3 \cdot 10^{-3}$	131
2 % NF-325	$4,2 \cdot 10^{-3}$	165
2 % Peerless	$1,5 \cdot 10^{-3}$	462

For batchkolonnerne med jern er halveringstiderne 4-15 måneder, mens den for kontrollen er over 9 år. Ekstrapoleres disse halveringstider vil det tage omkring 2-9 år at få nedbrudt 99 % af forureningen alt efter mængden og typen af jern.

Antages der at være en homogen koncentration på omkring 250 mg PCE/kg i hotspot V efter en opblanding med ZVI-clay metoden, da ses i figur 2.6 en fremskrivning af koncentrationerne med de i tabel 2.3 givne nedbrydningskonstanter, hvor oprensning ned til kvalitetskriteriet for jord på 5 mg/kg samtidigt er angivet.



Figur 2.6: Fremskrivning af PCE nedbrydningen med forskellige jernkoncentrationer i løbet af de første 4 år anvendende de i batchkolonne forsøget fundne nedbrydningshastigheder. Koncentrationerne er givet 10-tals logaritmen til koncentrationerne (venstre akse), samt som selve koncentrationen i mg/kg på logaritmisk akse (højre).

Af figur 2.6 ses det, at det med de anvendte mængder og typer jern vil tage 2-7 år at oprense jorden til kvalitetskriteriet. Ved den største mængde tilsat jern (4 %) forventes det at tage omkring 2 år at oprense hotspot V, mens oprensningen også vil ske relativt hurtigt (2½-3 år) med 2 % mikrojern. Ved en lille mængde jern (1 %) vil oprensningen foregå noget langsommere med en oprensningstid på omkring 5 år, og ved anvendelse af spånejern (2 %) med et mindre specifikt overfladeareal vil oprensningstiden være helt oppe på 7 år.

### **Gas produktion**

Det er tidligere set, at en kraftig produktion af gas oftest kan linkes til en kraftig nedbrydning af de klorerede forbindelser. Den dannede gas består hovedsageligt  $H_2$  dannet ved jernkorrosion, samt mindre mængder  $CH_4$  dannet under dekloreringen. Desuden vil gassen kunne indeholde flygtige nedbrydningsprodukter fra PCE, såsom ethan og ethan.

Det blev set, at den producerede mængde gas på samme måde som produktionen af  $Cl^-$  var i overensstemmelse med det forventede i forhold til mængden og typen af jernet. Dog var produktionen ikke så stor som i mange tidligere forsøg i laboratoriet, hvilket stemmer overens med de langsomme nedbrydningshastigheder i dette forsøg.

### **2.1.4 Fremtidige aktiviteter**

I forbindelse med høstbatchforsøgene undersøges mulighederne for udtagelse af endnu et sæt prøver for de kolonner hvor den største nedbrydning finder sted. I så tilfælde skulle dette sæt prøver udtages efter et forsøgsforløb på omkring et år, hvorved ekstra information om forventede nedbrydningshastigheder i felten ville kunne opnås.

## **2.2 Høst batch**

Hvor der ved forsøget med batchkolonnerne blev lagt vægt på mest muligt realistiske opblandingsforhold, blev der i høst batch forsøgene lagt vægt på at demonstrere de grundliggende nedbrydningsprocesser ved anvendelse af de materialer der påtænkes anvendt til en oprensning af hotspot V på lokaliteten (jf. figur 2.1).

### **2.2.1 Materialer**

Høst batch forsøgene er udført med forurenede sediment og grundvand fra det sekundære magasin på lokaliteten på Vestergade 5 i Skuldelev. Materialet er udtaget fra hotspot område V, hvor sedimentet er udtaget i november 2007, og grundvandet i december 2007. Alle prøver er inden anvendelse opbevaret mørkt ved 4 °C.

Til høst forsøgene blev der anvendt mikrojern, CMS (~45  $\mu m$ ), fra Höganäs AB i Sverige, der er den producent der påtænkes anvendt i forbindelse med indkøb af jern til en oprensning af lokaliteten. Af bentonit blev der anvendt to typer: type 1, der planlægges anvendt i felten, er en Wyoming Bentonit API pulver, indkøbt hos Rotek; og type 2 er af mærket cebo-gel og anvendes af DTU Miljø til feltarbejde.

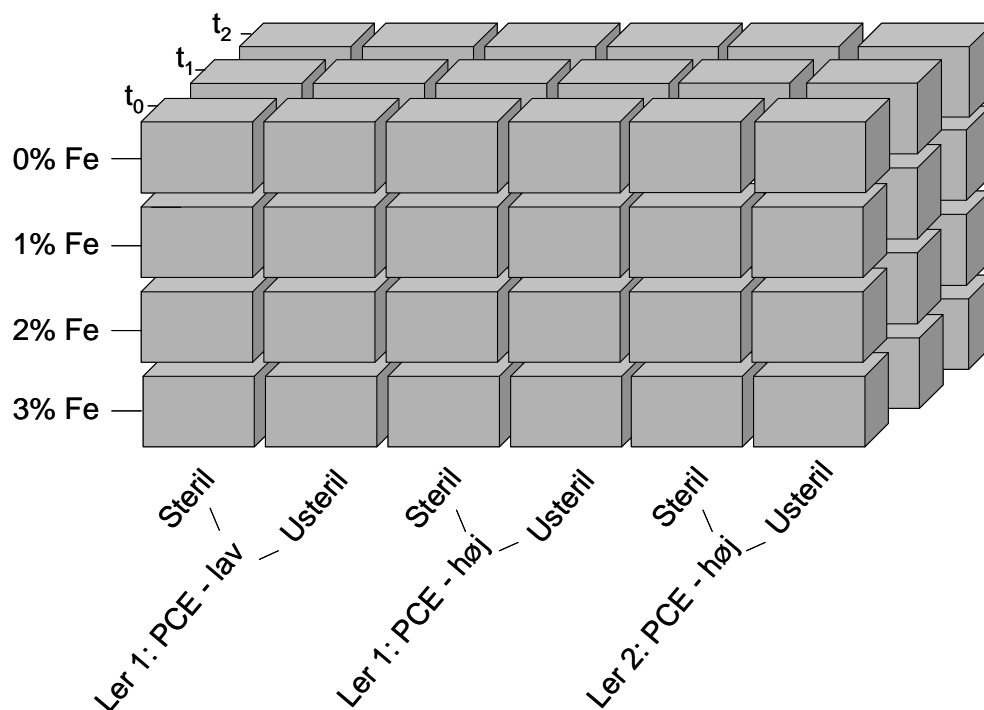
### **2.2.2 Forsøgsopstilling**

I januar 2008 blev der i laboratoriet på DTU Miljø opstillet høst batch forsøg med udgangspunkt i den forsøgsprocedure der er standard i laboratoriet hos CSU. I figur 2.7 ses de opstillede batch.



Figur 2.7: Opstillede høst batch forsøg; batch med gasopsamling opbevaret i vand for at mindske indtrængen af luft.

Der blev opstillet 3 sæt batch til høst efter hhv. 1 dag, 1 måned og 2 måneder. Forsøgene blev opstillet så der blev afprøvet forskellige slags bentonit og forskellige koncentrationer af både jern og PCE, samt der blev opstillet en steril kontrol for hver batch for at fastslå om nedbrydningen var biologisk betinget. I figur 2.8 ses den anvendte forsøgsmatrix.



Figur 2.8: Den anvendte forsøgsmatrix med forskellige lertyper, jern og PCE koncentrationer og sterile kontroller til høst efter forskellige tidsrum.



Før der opstilles høst batch blev det udtagne sediment fra lokaliteten homogeniseret og koncentrationen af PCE målt. I batchkolonne forsøgene blev sedimentet tilsat meget høje koncentrationer af PCE (~1500 mg/kg), da man hermed kunne sikre, at en nedbrydning også ville gælde i områder med fri fase PCE. I batchforsøgene er der lagt mere vægt på en nedbrydning ved de koncentrationer man faktisk forventer at finde på lokaliteten efter en opblanding. Ved anvendelse af to koncentrationer var formålet at undersøge om forskellige nedbrydningshastigheder gjorde sig gældende ved forskellige koncentrationsniveauer. Det udtagne sediment fra lokaliteten havde et indhold på 100-150 mg PCE/kg, hvilket er blevet anvendt som den lave PCE-koncentration, mens den høje PCE-koncentration blev opnået ved tilsætning i laboratoriet til 400-600 mg PCE/kg. Efter tilsætningen blev sedimentet igen opblandet, hvorefter det fik lov til at stå et par dage (disse dage skulle vise sig at have en stor nedbrydningsmæssig effekt), og derefter opblandet en sidste gang for at sikre så effektiv en homogenisering som muligt.

Herefter blev halvdelen af sedimentet steriliseret med 1 ‰  $\text{HgCl}_2$  så der for hver batch kunne opstilles en steril kontrol. Dette blev gjort med henblik på at undersøge en eventuel biologisk nedbrydning.

Høst batch blev opstillet i 40 mL glasvials med teflon septa. Hver batch blev tilsat omkring 55 g sediment, hvorefter en 5-20 % leropslæmning med den ønskede mængde jern tilsættes til batchen er næsten fuld. Alle batch blev opstillet med 0, 1, 2 og 3 % jern. Desuden blev der for den høje koncentration af PCE anvendt to typer bentonit for at sikre, at den valgte type bentonit ikke vil nedsætte reaktiviteten af jernet og skabe problemer med at få en nedbrydning til at forløbe i felten. Det var planlagt at anvende en 10 % leropslæmning til forsøgene, men da type 1 resulterede en meget kraftig kvældning og type 2 kun en svagere kvældning, da endte leropslæmningerne med at være på hhv. 5 % og 20 %, svarende til hhv. 0,5 % og 2 % ler efter tilsætning til batch.

Efter tilsætningen opblandes indholdet med en metalske, hvorefter batchen lukkes og nedsænkes i vand. Da nedbrydningen af PCE ved korrosion af jernet oftest resulterer i en dannelse af  $\text{H}_2$ , såvel som ethen og ethan, blev produceret gas opsamlet i en sprøjte med kanyler gennem septum.

Ved høst af batch blev der først udtaget en vandprøve gennem septum. Denne prøve blev analyseret for klorerede forbindelser ved headspace analyse på en Agilent 6890N GC og en Agilent 5973 Mass Selective (MS) detector, hvor der ikke alene analyseres for PCE og TCE, men også nedbrydningsprodukterne DCE, VC, ethen og ethan. Da en nedbrydning til cis-DCE og VC normalt skyldes biologisk nedbrydning blev disse analyser sammen med de sterile kontroller anvendt til at vurdere biologisk nedbrydning.

Herefter blev batchen åbnet og der blev udtaget sediment til analyse for PCE og TCE på en Shimadzu 2010 GC. Disse blev analyseret ved en metode tilsvarende den der blev anvendt ved analyse på batchkolonnerne blot med pentan som ekstraktionsmiddel. I begge typer analyser af de klorerede forbindelser er der anvendt en intern standard for at sikre så pålidelige resultater som muligt.

Resten af sedimentet i batchen kan analyseres for enten  $\text{Cl}^-$ , pH eller ORP.

### 2.2.3 Foreløbige resultater

Høst batch forsøget er på nuværende tidspunkt uafsluttet. Der er høstet batch efter 1 dag og 1 måned, mens forsøget først afsluttes i starten af april 2008 ved høst af 2 måneders prøverne.

#### Nedbrydning af PCE i sediment

Det blev ved høst af det første sæt batch morgenen efter forsøgsopstillingen konstateret, at der i forsøgene med tilsat PCE var sket en betydelig nedbrydning af PCE allerede ved forsøgsopstillingen. Da dette også var gældende i de sterile prøver blev det vurderet, at nedbrydningen måtte have fundet sted i den periode, hvor sedimentet var efterladt for at PCE kunne fordele sig i sedimentet, hvilket var før steriliseringen fandt sted.

Nedbrydningen af PCE før forsøgets opstart betød at koncentrationen af PCE ikke var betydeligt højere end i batch med PCE fra lokaliteten. Forskellen lå i mængden af nedbrydningsprodukter der var tilstede ved forsøgets opstart. Dette har betydet, at de to forskellige koncentrationer nærmere kan bruges til en vurdering af hvad der sker med nedbrydningsprodukterne frem for en vurdering af eventuelle forskelle i nedbrydningskinetik ved forskellige startkoncentrationer.

At der ingen nedbrydning af PCE fandt sted i sedimentet, hvor alt det tilstedeværende PCE stammede fra lokaliteten, må skyldes tilgængeligheden af PCE. Hvor PCE i sedimentet fra lokaliteten må antages at være i en ligevægts tilstand, da vurderes det i laboratoriet tilsatte PCE til at have fungeret som en pulje af nemt tilgængeligt substrat, der ikke først skulle desorberes, hvilket har stimuleret de eksisterende mikroorganismer til en hurtig nedbrydning.

På denne baggrund vil der blive lagt specielt vægt på resultaterne for sedimentet med den lavere koncentration af PCE fra lokaliteten, da dette giver det mest realistiske indtryk af processer der vil finde sted i felten ved tilsætning af jern.

I tabel 2.4 er givet den beregnede nedbrydning af PCE i sedimentet efter 27 dage.

Tabel 2.4: Nedbrydning i høst batch forsøget efter 27 dage i forhold til kontrollen efter 1 dag.

Lav PCE (type 1 ler)		Høj PCE (lertype 1)		Høj PCE (lertype 2)	
Jernmængde	Nedbrudt [%]	Jernmængde	Nedbrudt [%]	Jernmængde	Nedbrudt [%]
0 % jern (steril)	25	0 % jern (steril)	-32	0 % jern (steril)	16
1 % jern (steril)	98	1 % jern (steril)	95	1 % jern (steril)	99
2 % jern (steril)	98	2 % jern (steril)	98	2 % jern (steril)	96
3 % jern (steril)	97	3 % jern (steril)	99	3 % jern (steril)	96
0 % jern (usteril)	9	0 % jern (usteril)	-41	0 % jern (usteril)	33
1 % jern (usteril)	99	1 % jern (usteril)	94	1 % jern (usteril)	98
2 % jern (usteril)	85	2 % jern (usteril)	91	2 % jern (usteril)	49
3 % jern (usteril)	76	3 % jern (usteril)	32	3 % jern (usteril)	72

Det ses af tabel 2.4, at kontrollerne varierer omkring  $\pm 40$  % nedbrydning. Da der er tale om høst batch af begrænset størrelse må en betydelig variation fra batch til batch

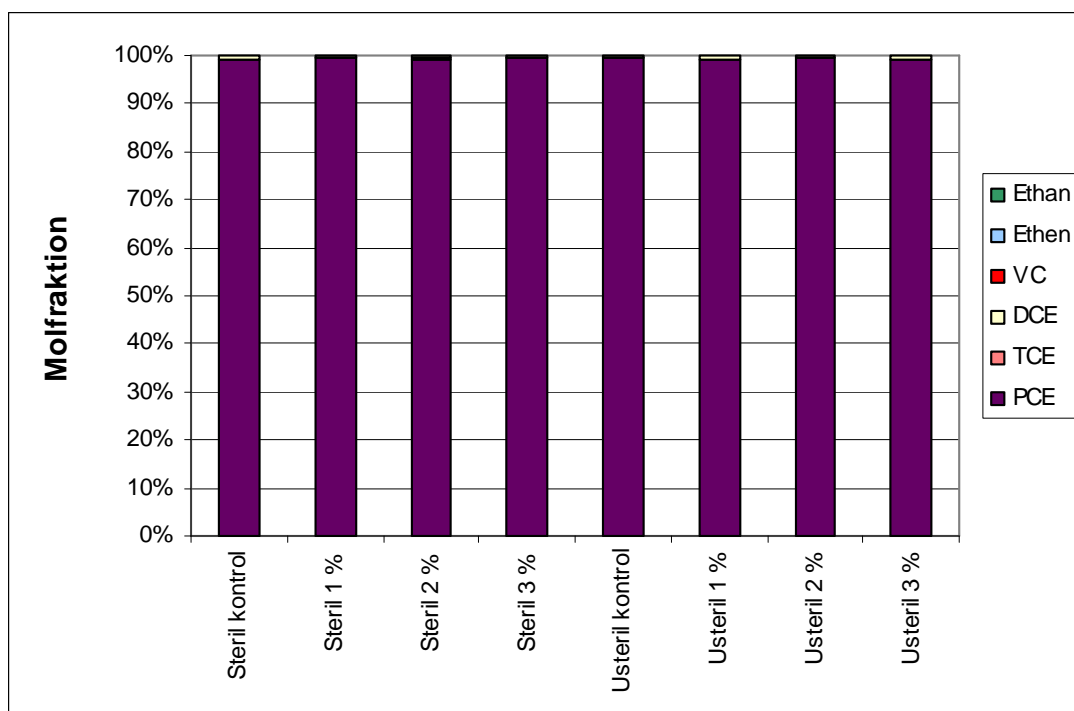
påregnes. For alle de sterile batch tilsat jern er nedbrydningen på 95-99 % med halveringstider på omkring 2 uger. Denne nedbrydning er 1-2 størrelsesordener større end for kontrollerne, så selv med forsøgstypens usikkerhed må nedbrydningen regnes som betydende. Det ses desuden, at det ikke har den store betydning om lertype 1 eller 2 anvendes, der vil derfor efterfølgende være fokus på den ler der påtænkes anvendt i felten (type 1).

For de usterile batch sker der uventet en mindre nedbrydning end i de sterile batch, desuden sker der i de usterile batch en mindre overordnet nedbrydning ved større jerntilsætning. Da de biologiske nedbrydere kan fungere som elektronmodtagere ved korrosion af jern (jf. afsnit 1.1) er en mulig årsag, at en større del af de ved korrosionen producerede elektroner optages af mikroorganismene frem for at reducere de klorerede forbindelser. Hvis den biologiske nedbrydning er mindre effektiv end en rent abiotisk nedbrydning ville have været, da vil dette betyde en mindre nedbrydning af de klorerede forbindelser ved en delvis biologisk nedbrydning. Da mikroorganismene synes at være blevet stimuleret ved tilsætning af nemt tilgængeligt PCE før forsøgets start er det muligt, at der er opbygget en betydelig nedbryderkultur som kan anvende en signifikant mængde af de producerede elektroner. Dette er et af de aspekter der eventuelt vil blive nærmere afklaret ved forsøget afslutning efter 2 måneder.

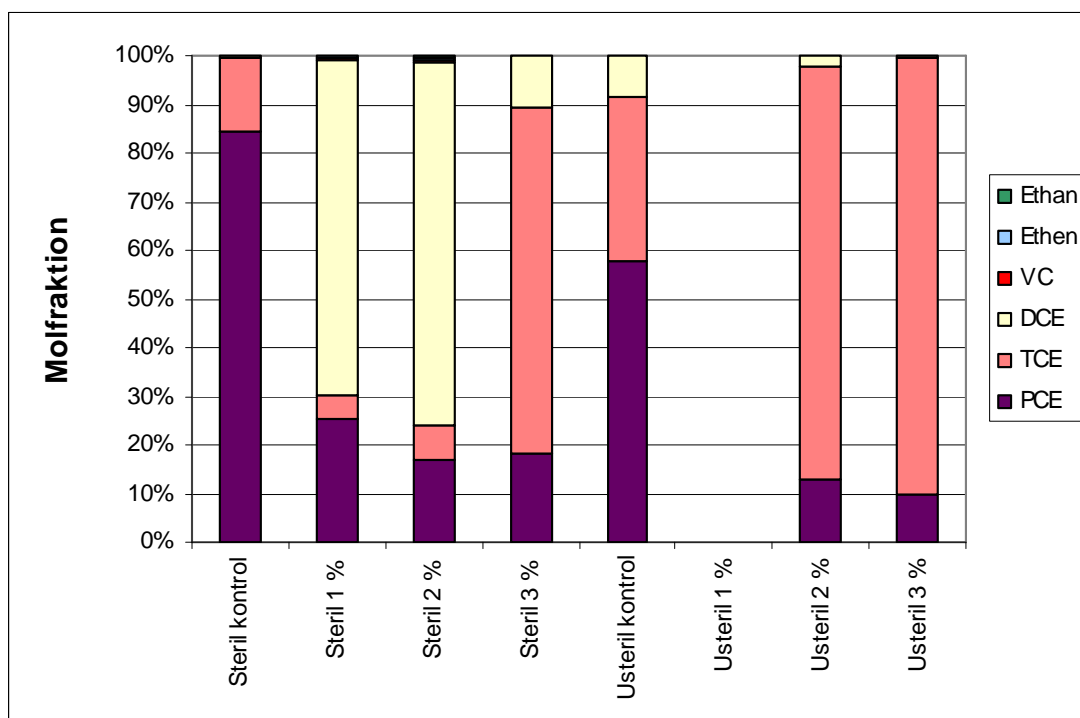
Med hensyn til produktionen af TCE, da blev det fundet, at der i batch med den lave PCE koncentration fra lokaliteten blev produceret under 4 mg/kg. Mens der for batch med den høje tilsatte koncentration af PCE blev fundet op til 200 mg/kg i kontrol batch, hvilket vurderes at være et udtryk for den nedbrydning af PCE der skete inden forsøgets opstart.

#### **Nedbrydning af PCE i vand**

Vandfasen fra batch blev analyseret for PCE, TCE, cis-DCE, trans-DCE, 1,1-DCE, VC, ethen og ethan. Koncentrationerne af de klorerede forbindelser er pga. opløseligheden lagt mindre i vandfasen med PCE koncentrationer på op til 20 mg/L. Den overordnede fjernelse af PCE fra vandfasen er dog lignende den fundet i analyserne af sedimentet. Disse analyser understøtter yderligere vurderingen af en biologisk nedbrydning af PCE før forsøgets opstart, da en ganske betydelig mængde af de klorerede forbindelser er at finde som TCE, cis-DCE og trans-DCE, samt mindre mængder af VC, ethen og ethan hvilke ikke var tilstedeværende i batch med den lave koncentration PCE fra lokaliteten. I figur 2.9 og 2.10 nedenfor ses start sammensætningen i vandfasen for batch med hhv. PCE fra lokaliteten og tilsat PCE.



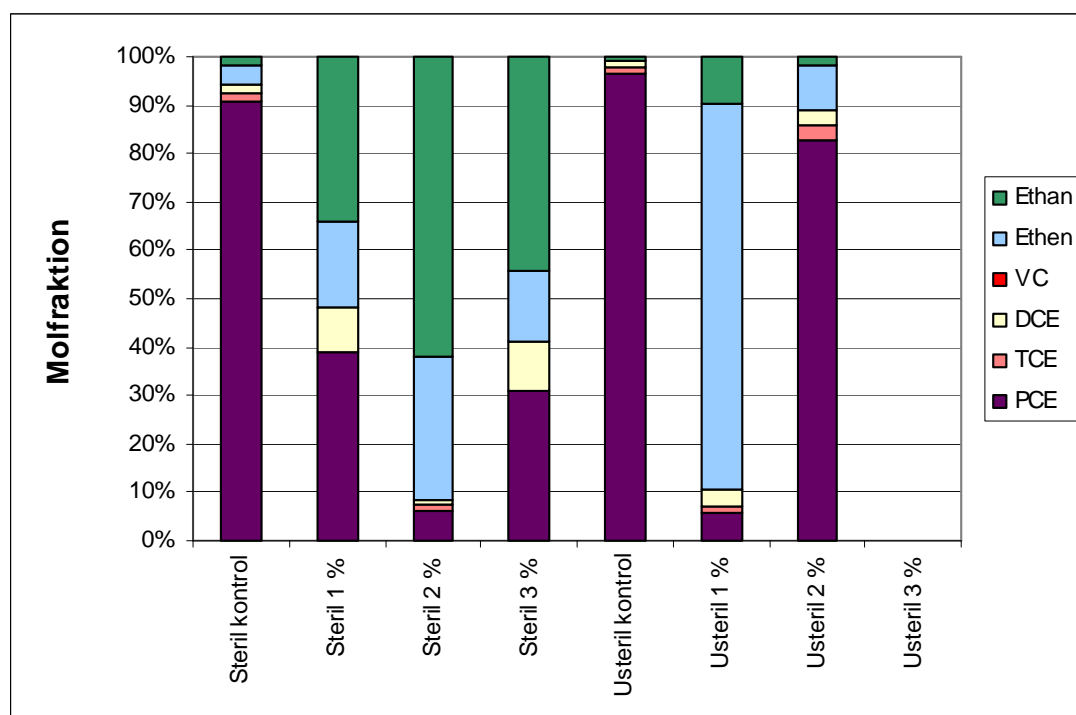
Figur 2.9: Fordelingen af PCE og nedbrydningsprodukter i molfraktioner ved forsøget start i batch med den lave koncentration af PCE fra lokaliteten.



Figur 2.10: Fordelingen af PCE og nedbrydningsprodukter i molfraktioner ved forsøget start i batch med den høje koncentration af tilsat PCE.

Figur 2.9 og 2.10 illustrerer fint den nævnte forskel mellem de to type batch, hvor det i figur 2.9 ses, at PCE ikke er nedbrudt ved forsøget start i batch med en lav koncentration PCE fra lokaliteten, mens figur 2.10 viser, at PCE i høj grad er omdannet til TCE og DCE allerede ved forsøget opstart i forsøgene med tilsat PCE.

Efter 27 dage er fordelingen af PCE og nedbrydningsprodukter igen blevet undersøgt for vandfasen. Resultaterne af denne undersøgelse ses i figur 2.11 for batch med lave koncentrationer PCE fra lokaliteten.



Figur 2.11: Fordelingen af PCE og nedbrydningsprodukter i molfraktioner efter 27 dage i batch med den lave koncentration af PCE fra lokaliteten.

Sammenlignes figur 2.11 med figur 2.9 ses det, at ændringen for kontrollerne er begrænset med over 90 % PCE stadig tilstede. I kontrollerne er der blevet genfundet omkring 70 % af massen af klorerede forbindelser fra dag 1. For batch tilsat jern er der sket en omdannelse til hovedsageligt ethan og ethen, men kun mindre mængder produceret TCE og cis-DCE. Dette stemmer med teorien om, at PCE ved tilsætning af jern hovedsageligt vil nedbrydes til ethen og ethan via  $\beta$ -elimination over acetylenforbindelser. I de sterile batch er under 5 % af massen af klorerede forbindelser fra dag 1 blevet genfundet, mens der i de usterile er genfundet 10 og 65 %. Ved nedbrydningen er der altså en stor del af de klorerede forbindelser der enten er at finde på en anden form (f.eks. acetylen forbindelser), eller som undslipper i form af gas via mindre utætheder i forsøgsopstillingen eller under prøvetagningen.

#### 2.2.4 Fremtidige aktiviteter

Høst batch forsøgene er som nævnt uafsluttede. Disse vil blive afsluttet i løbet af april med de sidste analyser for PCE og dennes nedbrydningsprodukter. Med resultaterne for endnu et sæt batch vil det blive tydeligere om forskellen mellem forsøgene med PCE fra lokaliteten og tilsat PCE, samt sterile og usterile, vil udlignes i nogen grad. Samt om nedbrydningen i alle batch vil komme op på over 90 %. Det tredje datapunkt vil også være af afgørende betydning i forbindelse med nedbrydningskinetikken i forsøgene. Desuden vil der efter planen blive foretages analyser for klorid indholdet, som kan sammenholdes med det forventede indhold baseret på PCE nedbrydningen.

## 3 Konklusion

### 3.1 Tidligere erfaringer fra laboratoriet og felten

Erfaringerne fra USA og Canada bekræfter i høj grad teorien angående nedbrydning af klorerede forbindelser med nul-valent jern. Det er fundet, at den gængse opfattelse af nedbrydning af PCE via hovedsageligt reduktiv  $\beta$ -elimination støttes af diverse opnåede resultater, samt at antagelsen om en reaktionskinetik der overvejende er pseudo-1.ordens også gælder for ZVI-clay teknologien. Kinetikken kan dog påvirkes til en langsommere nedbrydning, hvis massetransport er begrænsende for nedbrydningen. Ligeledes er det fundet, at større mængder jern og mindre partikel størrelse som forventet giver en hurtigere nedbrydning. Desuden støtter resultaterne nogle af de fordele teknologien angives at have, såsom stor massereduktion, nedsættelse af hydraulisk konduktivitet og dannelse af Pickering emulsion ved opblanding.

Derudover er der gjort erfaringer på det tekniske område mht. selve opblandingsprocessen, hvor der med det rigtige udstyr og gentagne passager af boresneglen i hver opblandet jordkolonne kan opnås en ensartet fordeling af både jern og de klorerede forbindelser i sedimentet. Det er fundet at den bedste nedbrydning opnås ved anvendelse af bentonit i forhold til en lertype uden den samme evne til kvælde. Desuden er det fundet, at en jordstabiliserende indsats først bør finde sted efter at opblandingen med den jernholdige leropløsning er tilendebragt, da en samtidig tilsætning af cement hæmmer nedbrydningen signifikant. Hvis jordstabilisering med cement er nødvendigt kan denne f.eks. foretages i det øverste jordlag efter 1-2 måneder, hvorved jorden får lov til at sætte sig først.

### 3.2 Erfaringer for treatability forsøg for lokaliteten i Skuldelev

#### 3.2.1 Høst batch forsøg

De foreløbige resultater fra batchforsøgene viser en betydelig nedbrydning af PCE ved tilsætning af nul-valent jern og bentonit, dette især i de sterile prøver, hvor nedbrydningen sker udelukkende via reduktion som følge af jernkorrosionen. For prøverne med forurenede sediment fra lokaliteten (150 mg PCE/kg) sker der i løbet af én måned en nedbrydning på 76-99 % med 1-3 % CMS mikrojern fra Höganäs AB.

PCE nedbrydningen blev målt i både sediment og vandfase, hvilket viste tilsvarende overordnede nedbrydningsprocenter. Nedbrydningen viste en begrænset produktion af TCE og cis-DCE og kun sporadiske koncentrationer af VC ( $> 1 \mu\text{g/L}$ ), hvilket bekræfter en nedbrydning af PCE uden om den sekventielle hydrogenolyse via netop TCE, cis-DCE og VC. Dette støtter den teoretiske nedbrydning via reduktiv  $\beta$ -elimination over acetylen til ethan og ethan. Af de målte forbindelser udgjorde ethen og ethan efter én måned hovedparten af molfraktionen.

For prøverne der var tilsat ekstra PCE i laboratoriet skete der en biologisk omdannelse af dette PCE til især TCE og cis-DCE, samt lidt VC, inden forsøget blev opstillet. Disse forbindelser viste sig såvel som PCE at være nedbrydelige under de reduktive forhold med nul-valent jern, skønt der stadig var betydelige mængder tilbage efter én

måned. Produkterne fra den biologiske nedbrydning, der under tvivl vil foregå på lokaliteten samtidigt med en nedbrydning ved hjælp af nul-valent jern, er altså også mulige at få nedbrudt.

### **3.2.2 Batchkolonne forsøg**

Målinger af ORP viste, at en tilsætning af 1-4 % jern i treatability forsøgene skabte gunstige forhold for en reduktiv nedbrydning af klorerede forbindelser. Skønt analyserne af PCE nedbrydningen er vedhæftet måleusikkerhed og koncentrationerne i starten varierer en del, så understøttes en PCE nedbrydning af de målte  $\text{Cl}^-$  koncentrationer. At der sker en nedbrydning i batchkolonnerne understøttes desuden af produktionen af gas. Produktionen af  $\text{Cl}^-$  og gas viser en positiv korrelation af mængden af jern, jerntypens overfladeareal og nedbrydningshastigheden af PCE.

Ud fra disse resultater konkluderes det, at der sker en signifikant nedbrydning af de klorerede forbindelser. Fra de foreløbige måleresultater vurderes det, at PCE har en halveringstid på 2-6 måneder ved tilsætning af 2-4 % mikrojern, hvilket betyder at oprensning af 99 % af PCE må forventes at tage omkring 1-4 år. Desuden ses det, at der ved nedbrydningen af PCE ikke akkumuleres TCE i sedimentet. Dette var forventet, da PCE normalt har en længere halveringstid og nedbrydning hovedsageligt antages at ske gennem reduktiv  $\beta$ -elimination.

## **3.3 Anvendelse af ZVI-clay teknologien i felten**

På baggrund af de opnåede resultater vurderes det, at det vil være muligt at opnå en signifikant massereduktion af PCE uden akkumulering af nedbrydningsprodukter som VC ved en tilsætning på 2-4 % mikrojern. Batchkolonneforsøgene viste en kontinuert nedbrydning ved tilsætning af både 2 % NF-325 og 4 % P-100, hvor mikrojernet fra Höganäs AB ud fra partikelstørrelsen forventes at have en reaktivitet et sted mellem disse to jern typer. Mikrojernet fra Höganäs AB viste sig i høst batch forsøgene også at være effektivt til en nedbrydning af PCE, nedbrydningsrater fra de to typer forsøg er dog ikke direkte sammenlignelige. Ligeledes er det afprøvet, at den det bentonit der påtænkes anvendt i felten ikke har en negativ påvirkning på nedbrydningsprocesserne. Tilsætningen af bentonit vil desuden mindske betydningen af en aftagende nedbrydningshastighed efterhånden som massetransporten via diffusion kan blive af betydning for størrelsen af denne.

De overordnede resultater fra anvendelse af ZVI-clay teknologien på hotspot V vil altså være en permanent kraftig nedsættelse af fluxen fra hotspot af PCE og dennes nedbrydningsprodukter. Dette vil ske umiddelbart i forbindelse med selve soil-mixing aktiviteten. Desuden forventes hovedparten af massen af klorerede forbindelser at være fjernet i løbet af det første år efter opblandingen ved tilsætning af 2-4 % mikrojern, da halveringstiderne for PCE er fundet til at være omkring 3-6 måneder. En oprensning ned til jord kvalitetskravet på 5 mg/kg forventes at ske i løbet af 2-3 år. Resultaterne fra treatability forsøget giver altså en lovende udsigt til oprensning af lokaliteten.

## 4 Referencer

- Arnold, W.A. & Roberts, A.L. (2000): Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles. *Environmental Science & Technology*, 34, 1794-1805.
- Ashby, N.P. & Binks, B.P. (2000): Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 5640-5646.
- Bozzini, C., Simpkin, T., Sale, T., Hood, D. & Lowder, B. (2006): DNAPL Remediation at Camp Lejeune Using ZVI-Clay Soil Mixing. *Fra Battelle's: The fifth international conference, 2006, Monterey, California*.
- Campbell, T.J.; Burris, D.R.; Roberts, A.L & Wells, J.R. (1997): Trichloroethylene and Tetrachloroethylene Reduction in a Metallic Iron-Water-Vapor Batch System. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 625-630.
- Elliott, D.W. & Zhang, W.-X. (2001): Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environmental Science & Technology*, 35, 4922-4926.
- EnviroMetal Technologies Inc. Nyhedsbrev, Maj 2006.
- Feng, J. & Lim, T.-T. (2005): Pathways and kinetics of carbon tetrachloride and chloroform reductions by nano-scale Fe and Fe/Ni particles: comparison with commercial micro-scale Fe and Zn. *Chemosphere*, 59, 1267-1277.
- Fennelly, J.P. & Roberts, A.L. (1998): Reaction of 1,1,1-Trichloroethane with Zero-Valent Metals and Bimetallic reductants. *Environmental Science and Technology*, 32, 1980-1988.
- Fernandez-Sanchez, J.M., Sawvel, E.J. & Alvarez, P.J.J. (2004): Effect of Fe<sup>0</sup> quantity on the efficiency of integrated microbial-Fe<sup>0</sup> treatment processes. *Chemosphere*, 54, 823-829.
- Gavaskar, A.R. (1999): Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 41-71.
- Gelot, A., Friesen, W. & Hamza, H.A. (1984): Emulsification of Oil and Water in the Presence of Finely Divided Solids and Surface-Active Agents. *Colloids and Surfaces*, 12, 271-303.
- Gillham, R.W & O'Hannesin, S.F. (1994): Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Ground Water*, 32, 958-967.
- Gotpagar, J., Grulke, E., Tsang, T. & Bhattacharyya, D. (1997): Reductive Dehalogenation of Trichloroethylene Using Zero-Valent Iron. *Environmental Progress*, 16, 137-143.



- Gusmãoa, A.D., de Campos, T.M.P., Nobre, M. de M.M. & Vargas Jr., E. do A. (2004): Laboratory tests for reactive barrier design. *Journal of Hazardous Materials*, 110, 105-112.
- Hardy, L.I. & Gillham, R.W. (1996): Formation of Hydrocarbons from the Reduction of Aqueous CO<sub>2</sub> by Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, 30, 57-65.
- Henderson, A.D. & Demond, A.H. (2007): Long-Term Performance of Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers: A Critical Review. *Environmental Engineering Science*, 24, 401-423.
- Henrici-Olivé, G. & Olivé, S. (1976): Hydrogenation Catalysis: A Synthetic Hydrogenase Model. *Journal of Molecular Catalysis*, 1, 121- 135.
- Jeong, H.Y., Kim, H. & Hayes, K.F. (2007): Reductive Dechlorination Pathways of Tetrachloroethylene and Trichloroethylene and Subsequent Transformation of Their Dechlorination Products by Mackinawite (FeS) in the Presence of Metals. *Environmental Science & Technology*, 41, 7736-7743.
- Lai, K.C.K., Lo, I.M.C., Birkelund, V. & Kjeldsen, P. (2006): Field Monitoring of a Permeable Reactive Barrier for Removal of Chlorinated Organics. *Journal of Environmental Engineering*, 132, 199-210.
- Kaseros, V.B.; Sleep, B.E. & Bagle, D.M. (2000): Column Studies of Biodegradation of Mixtures of Tetrachloroethene and Carbon Tetrachloride. *Water Research*, 34, 4161-4168.
- Kjeldsen, P. (2004): Reaktive vægge og filtre med jernspåner - en sammenfatning. Miljøstyrelsen, København. Miljøprojekt, 916.
- Lampron, K.J., Chiu, P.C. & Cha, D.K. (2001): Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes with Elemental Iron: The Role of Microorganisms. *Water Research*, 35, 3077-3084.
- Liang, L., Korte, N., Goodlaxson, J., Clausen, J., Fernando, Q. & Muftikian, R. (1997): Byproduct Formation During the Reduction of TCE by Zero-Valence Iron and Palladized Iron. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 17, 122-127.
- Lien, H.-L. & Zhang, W.-X. (1999): Transformation of Chlorinated Methanes by Nanoscale Iron Particles. *Journal of Environmental Engineering*, 125, 1042-1047.
- Lien, H.-L. & Zhang, W.-X. (2001): Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 191, 97-105.
- Lien, H.-L. & Zhang, W.-X. (2005): Hydrodechlorination of Chlorinated Ethanes by Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particles. *Journal of Environmental Engineering*, 131, 4-10.

- Liu, Y., Majetich, S.A., Tilton, R.D., Sholl, D.S. & Lowry, G.V. (2005): TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties. *Environmental Science & Technology*, 39, 1338-1345
- Lowry, G.V. & Reinhard, M. (1999): Hydrodehalogenation of 1- to 3-Carbon Halogenated Organic Compounds in Water Using a Palladium Catalyst and Hydrogen Gas. *Environmental Science & Technology*, 33, 1905-1910.
- Marcus, D.L. & Bonds, C. (1999): Results of the reactant sand-fracking pilot test and implications for the in situ remediation of chlorinated VOCs and metals in deep and fractured bedrock aquifers. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 125-153.
- Matheson, L.J. & Tratnyek, P.G. (1994): Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, 28, 2045-2053
- Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, R.L. & Driessen, M.D. (2005): Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics. *Environmental Science & Technology*, 39, 1221-1230.
- O'Hannesin, S.F.O & Gillham, R.W. (1998): Long-Term Performance of an In Situ "Iron Wall" for Remediation of VOCs. *Ground Water*, 36, 164-170.
- Olson, M.R. (2005): In situ remediation via admixing zero valent iron and clay: performance prediction. M.Sc. Thesis, Colorado State University, Fort Collins, Colorado.
- Olson, M., Sale, T. & Amato, G. (2006): Source Zone Remediation via ZVI-clay. Brochure fra Center for Contaminant Hydrology, Colorado State University.
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R.D. & Lowry, G.V. (2007): Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions. *Environmental Science & Technology*, 41, 284-290.
- Region Hovedstaden, Koncern Miljø. Vestergade 5, Skuldelev. Afgrænsning af hot-spot områder. September 2007. NIRAS A/S.
- Rosenthal, H., Adrian, L. & Steiof, M. (2004): Dechlorination of PCE in the presence of  $\text{Fe}^0$  enhanced by a mixed culture containing two Dehalococcoides strains. *Chemosphere*, 55, 661-669.
- Shackelford, C., Sale, T. & Liberati, M. (2005): In-Situ Remediation of Chlorinated Solvents using Zero Valent Iron and Clay Mixtures: A Case History. Fra: Proceedings of the Sessions of the Geo-Frontiers 2005 Congress, Austin, Texas.
- Su, C. & Puls, R.W. (1999): Kinetics of Trichloroethene Reduction by Zerovalent Iron and Tin: Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy, and Intermediate Products. *Environmental Science & Technology*, 33, 163-168.

- Wadley, S.L.S, Gillham, R.W. & Gui, L. (2005): Remediation of DNAPL Source Zones with Granular Iron: Laboratory and Field Tests. *Ground Water*, 43, 9-18.
- Yu, S. & Semprini, L. (2004): Kinetics and Modeling of Reductive Dechlorination at High PCE and TCE Concentrations. *Biotechnology and Bioengineering*, 88, 451-464.
- Zhang, W.-X., Wang, C.-B. & Lien, H.-L. (1998): Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today*, 40, 387-395.